

(11) Patent Kokai [laid-open] Publication Number: Tokkai 2005-288377  
(P2005-288377A)

(12) PATENT KOKAI PUBLICATION (A)

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(21) Patent Application Number: Tokugan 2004-109726 (P2004-109726)

(22) Patent Application Date: Heisei 16, April 2 (2004.4.2)

(43) Patent Kokai Publication Date: Heisei 17, October 20 (2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	FI	Theme Codes (Reference)
<b>B 05 C 5/02</b>	B 05 C 5/02	4D075
<b>B 05 D 1/26</b>	B 05 D 1/26	Z 4F041
<b>B 05 D 7/00</b>	B 05 D 7/00	A 4F041

Number of Claims: 7 OL (Total 24 pages [in Japanese original])

Request Examination: Not Requested

F Terms (Reference) 4D075 AC02 AC93 CB02 DA04 DB33  
DB36 DB48 DC24  
4P041 AA12 AB01 BA05 BA12 BA56  
CA02 CA22

(71) Assignee 303000408  
Konika Minolta Opto Kabushiki Kaisha [Japanese Company or Corporation]  
2970-banchi, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo

(72) Inventor  
Yoshiaki MORINAGA  
c/o Konika Minolta Opto Kabushiki Kaisha  
1-banchi, Sakura-cho, Hino-shi, Tokyo

(72) Inventor  
Koji NAKAHATO  
Same as the above

[Amendments: There are no amendments attached to this patent. Translator's note]

[Note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. Translator's note]

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

A SLOT DIE, ADJUSTMENT METHOD OF SLOT INTERVAL OF SLOT DIE,  
AND MANUFACTURING METHOD OF OPTICAL FILMS

(57) [ABSTRACT]

[SUBJECT]

It offers a slot die with possible adjustment of slot interval, adjustment method of slot interval of the slot die, and manufacturing method of optical films of which coating film thickness in a width direction is uniform.

[MEANS OF SOLUTION]

A slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from the slot, and said slot die is characterized by the fact that being constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and it is possible to adjust the slot interval by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[SELECTED DRAWING] NONE

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

A slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from the slot, and the slot die is characterized by the fact that said slot die being constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and it is possible to adjust the slot interval by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[CLAIM ITEM 2]

The slot die described in the claim item 1, wherein adjustment of slot interval is possible by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[CLAIM ITEM 3]

An adjustment method of slot interval of said slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from a slot, and the adjustment method of slot interval of slot die is characterized by the fact that said slot die is constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and it is possible to adjust the slot interval by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[CLAIM ITEM 4]

The adjustment method of slot interval of a slot die described in the claim item 3, wherein adjustment of slot interval is made by increasing or decreasing the thickness of side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[CLAIM ITEM 5]

A manufacturing method of optical films through coating by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from a slot, and the manufacturing method of optical films is characterized by the fact that said slot die is constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and slot interval is adjusted by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[CLAIM ITEM 6]

The manufacturing method of optical films described in the claim item 5, wherein coating is carried out by using a slot die of which slot interval is adjusted by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[CLAIM ITEM 7]

The manufacturing method described in either claim item 5 or 6, wherein width of optical films being 1400 ~ 4000 mm.

[DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION]

[TECHICAL FIEDS]

[0001]

This invention relates to a slot die, adjustment method of slot interval of the slot die, and manufacturing method of optical films, and in further details, it relates to the slot die of which slot interval is adjustable, adjustment method of slot interval of the slot die, and manufacturing method of optical films of which coating film thickness in a width direction being uniform.

[BACKGROUND TECHNOLOGIES]

[0002]

Thin optical film forming methods such as sputtering or plasma CVD and the like are generally known to show a defect of poor productivity due to them being through a batch treatment; and in recent years, thin optical films have been produced at high productivity with reasonable cost by various wet methods that is represented with a roll coater. However, problem of streaks in a TD direction (width direction of the films) and a problem point of uneven film thickness precision and the like have been noted, and improvement has been desired on the manufacturing method of various thin optical films to which a strict film thickness precision is required and show such effects as UV ray blocking effect, heat ray reflection effect, or reflection prevention effect and the like has been required.

When manufacturing thin optical films such as anti-reflective films and the like through coating and drying, due to uneven thickness of [merely] several nm, the optical functions become inhibited. In particular, as a low refractive index layer is arranged at a surface side of a multi-layer anti-reflective film, even with a slight thickness fluctuation of the thickness, it results in uneven color of reflected lights. Results of studies made by these inventors showed that this is due to wet coating weight being 10  $\mu\text{m}$  or less to cause unevenness of the rate of projection at a die exit due to less flow rate that flows inside of the die.

[0003]

As a method to improve film thickness precision, the method to assemble a shape of pointed end of slot die coater at good precision has been disclosed in the reference patent 1. However, according to this method, as it is not possible to assemble a slot interval in width direction with good precision, it has been known to present a problem of not so good coating film thickness distribution in a width direction.

[REFERENCE PATENT 1] Japanese Patent Application, Tokkai 2003-275652 publication

[DISCLOSURE OF THE INVENTION]

[SUBJECTS SOLVED BY THIS INVENTION]

[0004]

The purpose of this invention is to offer a slot die of which slot interval is adjustable, adjustment method of slot interval of the slot die, and manufacturing method of optical films of which coating film thickness in a width direction being uniform.

[MEANS USED TO SOLVE THE SUBJECTS]

[0005]

Above-explained subjects of this invention can be attained through constitutions described below.

[0006]

(CLAIM ITEM 1)

A slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from the slot, and the slot die is characterized by the fact that said slot die being constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and it is possible to adjust the slot interval by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[0007]

(CLAIM ITEM 2)

The slot die described in the claim item 1, wherein adjustment of slot interval is possible by either increasing or decreasing the thickness of a side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[0008]

(CLAIM ITEM 3)

An adjustment method of slot interval of said slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating solution from a slot, and the adjustment method of slot interval of slot die is characterized by the fact that said slot die is constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and it is possible to adjust the slot interval by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[0009]

(CLAIM ITEM 4)

The adjustment method of slot interval of a slot die described in the claim item 3, wherein adjustment of slot interval is made by increasing or decreasing the thickness of side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[0010]

(CLAIM ITEM 5)

A manufacturing method of optical films through coating by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web and by emitting a coating from a slot, and the manufacturing method of optical films is characterized by the fact that said slot die is constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of group of two or more bolts of which positions from the lip varies, and slot interval is adjusted by either increasing or decreasing a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[0011]

(CLAIM ITEM 6)

The manufacturing method of optical films described in the claim item 5, wherein coating is carried out by using a slot die of which slot interval is adjusted by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate that is arranged at the end of at the least one side of said slot portion.

[0012]

(CLAIM ITEM 7)

The manufacturing method described in either claim item 5 or 6, wherein width of optical films being 1400 ~ 4000 mm.

## [EFFECTS OF THIS INVENTION]

[0013]

According to this invention, it can offer a slot die with adjustable slot interval, adjustment method of the slot interval of slot die, and manufacturing method of optical films with uniform coating film thickness in a width direction.

[0014]

Regarding the slot die that coats by approaching a pointed end of a lip of slot die to a surface of continuously traveling web, and by discharging a coating solution from a slot, these inventors found as a result of vigorous studies that a slot die that provides uniform coating film thickness in width direction can be attained through such slot die of which said slot die is constituted of at the least two blocks capable of being divided at the slot portion, and said two blocks are made up of two or more blocks of which positions from the lip varies, and slot interval can be adjusted through either increase or decrease of a clamping force of each bolt of said group of bolts.

[0015]

This invention is further explained in details below.

[0016]

This invention is explained by using Figures 1 ~ 6.

[0017]

The Figure 1 illustrates a diagonal view of this invention's a lot die. The slot die is constituted of at the least two blocks (front bar (101) and back bar (102) ) that are capable of being divided at the slot portion (108), and two blocks are made up of group of two or more bolts (first group of bolts (104), second group of bolts (105) of which positions from the lip (107) varies, and adjustment on the interval of slot (108) can be done by either increasing or decreasing of a clamping force of the bolt (109). Side block (103) is closely attached to both ends of two blocks. Adjustment on the interval of the slot (108) is possible through either increase or decrease of the thickness of a side shim plate (110) that is arranged on at least one end of one side of the slot portion (108) besides means of either increase or decrease of a clamping force of the bolt (109).

[0018]

Regarding the coating, distance (coating gap) of a pointed end of the lip (107) of slot die to a support body is about 50 ~ 150  $\mu\text{m}$ , and in addition, reduced pressure at upper stream part is -200 ~ -400 Pa, and a coating solution is set at prescribed temperature by using a heat exchanger of a jacket hot water method and a static mixer, and is sent to the slot die through an inlet pipe to be discharged onto a support body from the pointed end of the lip (107). It is preferable when liquid temperature control is done with set temperature of  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  from the standpoint of reducing variation rate of viscosity of the coating solution.

[0019]

The Figure 2 illustrates a frontal plane view of the slot die that is illustrated in the Figure 1. ( $L_1$ ) shows the distance from a pointed end of the lip to the first group of bolts, and ( $L_2$ ) shows the distance from a pointed end of a lip to the second group of bolts. (a) shows the distance of the first group of bolts and second group of bolts, and (b) shows the distance of second group of bolts and a bottom plane of the slot die, and (c), (c') show the distance of the first group of bolts that are adjacent to each other, and (d), (d') show the distance of the second group of bolts that are adjacent to each other.

[0020]

It is preferable when each distance is set as  $100\text{ mm} \geq a \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{ mm} \geq b \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq c \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{ mm} \geq c' \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{ mm} \geq d \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq d' \geq 5\text{mm}$ ,  $300\text{mm} \geq L_1 \geq 30\text{ mm}$ , and  $305\text{ mm} \geq L_2 \geq 35\text{ mm}$ . Furthermore, distance of bolts of the group of bolts that are adjacent to each other does not necessarily need to be equal.

[0021]

According to the case when group of bolts happen to be two, clamping force of the bolt that is located at the side nearby and immediately underneath to the portion where slot interval is desired to be adjusted is varied at 50N.cm or greater between the first group of bolts and second group of bolts. When slot interval happens to be larger than the dimension that is aimed, slot interval is adjusted by clamping the first group of bolts with the force larger than the clamping force of the bolts of the second group.

[0022]

The Figure 3 illustrates a diagonal view of this invention's other slot die. The slot die is constituted of at the least two blocks (front bar (101) and back bar (102) that are capable of being divided at the slot portion (108), and two blocks are made up of two or more group of bolts (first group of bolts (104'), second group of bolts (105'), and third group of bolts (106')) of which positions from the lip (107) varies, and interval of the slot (108) can be adjusted by either increasing or decreasing a clamp force of the bolt (109). In addition, besides increase or decrease of a clamping force of the bolt (109), interval of the slot (108) can be adjusted by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate (110) that is arranged at the end of at the least one side of the slot part (108). Side block (103) is closely attached to both ends of two blocks. Besides increase or decrease of a clamping force of the bolt (109), interval of the slot (108) can be adjusted by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate (not illustrated in the Figure) that is arranged at the end of at the least one side of the slot portion (108).

[0023]

The Figure 4 illustrates a frontal plane view of the slot die illustrated in the Figure 3. ( $L_1$ ) shows the distance from a pointed end of a lip to the first group of bolts, and ( $L_2$ ) shows the distance from a pointed end of a lip to the second group of bolts, and ( $L_3$ ) shows the distance from a pointed end of a lip to the third group of bolts. (a) shows the distance of the first group of bolts and the second group of bolts, and (a') shows the distance of the second group of bolts and the third group of bolts, and (b) shows the distance of the second group of bolts and a bottom plane of the slot die, and (c), (c') show the distance of bolts of the first group of bolts that are adjacent to each other, and (d), (d') show the distance of bolts of the second group of bolts that are adjacent to each other, and (e), (e') show the distance of bolts of the third group of bolts that are adjacent to each other.

[0024]

It is preferable when each distance is set as  $100\text{mm} \geq a \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq a' \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq b \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq c \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq c' \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq d \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq d' \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq e \geq 5\text{mm}$ ,  $100\text{mm} \geq e' \geq 5\text{mm}$ ,  $300\text{mm} \geq L_1 \geq 30\text{mm}$ ,  $305\text{mm} \geq L_2 \geq 35\text{mm}$ , and  $310\text{mm} \geq L_3 \geq 40\text{mm}$ .

[0025]

In the case when group of bolts happen to be three, clamping force of the bolt that is nearby and immediately underneath of the portion where the slot interval is desired to be adjusted to be changed to 50 N.cm or more between the first group of bolts and the last group of bolts counting from the pointed end of the lip. When slot interval happens to be larger in dimension than it is aimed, slot interval is adjusted by clamping the first group of bolts with the clamping force that is greater than the bolt of last group of bolts counting from the pointed end of the lip. When slot interval happens to be smaller in dimension than it is aimed, the slot interval is adjusted by clamping the last group of bolts counting from the pointed end of the lip with the clamping force that is greater than that of the first group of bolts. Other group of bolts is clamped with the clamping force of the bolts that are in between first group of bolts and last group of bolts counting from the pointed end of the lip.

[0026]

According to this invention, varied positions of the group of bolts from the lip refers to  $L_1$ ,  $L_2$  shown in the Figure 2 and  $L_1$ ,  $L_2$ , and  $L_3$  shown in the Figure 4 are different by 5 mm or greater. In the case of group of bolts happen to be four, the same may be applied.

[0027]

The Figure 5 illustrates a disassembled view of other slot die of this invention. Side shim plate (110) is arranged at both ends of the slot portion.

[0028]

The Figure 6 illustrates a diagonal view of the slot die illustrated in the Figure 5. Interval of the slot can be adjusted by either increasing or decreasing the thickness of side shim plate (110) arranged at both ends of the slot portion (108). Side block (103) is closely attached to both ends of the two blocks.

[0029]

According to the manufacturing of optical films, coating film thickness is preferable when it is 5 ~ 25  $\mu\text{m}$ . When film thickness immediately after coating happens to be 5  $\mu\text{m}$  or less, uniform coating becomes difficult, and on a contrary, when it happens to exceed 25  $\mu\text{m}$ , drying period becomes long to tend to be affected with various external disturbances causing local unevenness. It is preferable when it is 7 ~ 23  $\mu\text{m}$ .

[0030]

The optical films relating to this invention are characterized by the fact that they are attained through above-explained manufacturing method, and according to this invention, it is preferable when said optical films are of anti-reflective films.

[0031]

Characteristic of anti-reflective films of this invention is that being a laminate body of optical interference layers laminated in the order of a high refractive layer and a low refractive layer from the support body side on at the least one plane of the support body (in some cases, other layers are also added).

[0032]

The anti-reflective laminate is prepared by setting the optical film thickness of a high refractive layer and a low refractive layer to  $\lambda/4$  based on the lights with wavelength  $\lambda$ . The term optical film thickness refers to the rate that is defined by the sum of refraction (n) of the layer and film thickness (d). High/low of refractive index is almost determined by the metals or compounds included there; and for instance, refractive index is set through combination of compounds that include Ti that is high, Si that is low, and F that is lower. Refractive index and film thickness are calculated by calculating through measurement of spectral reflectivity.

[0033]

At this time, when attaining a film by coating a solution that includes metal compounds on a support body, these anti-reflective optical characteristics are determined only by the physical film thickness as explained above.

[0034]

In particular, hue of reflected lights at nearby 550 nm changes between purple red to purple blue when film thickness happens to slip by a mere several nm. Although this uneven color remains hardly noticeable when quantity of lights transmitted from a display happens to be many, when quantity of light happens to be less, uneven color becomes prominently noticeable when a display is turned off, and shows deterioration on the quality.

[0035]

In addition, when discrepancy on the film thickness happens to be large, it is not possible to reduce reflective index at 400 ~ 700 nm, and it becomes difficult to attain the prescribed anti-reflective characteristics.

[0036]

[SUPPORT BODY]

Regarding support body that is used in this invention, although no particular limitations are placed, for instance, polyester films, cellulose ester film, polycarbonate film, polyether sulfone film, or norbornene resin film and the like may be mentioned. In particular, cellulose ester film is preferable in this invention, and more preferably, cellulose ester film that is drawn in at the least one direction is regarded as favorable.

[0037]

Drawing is preferably conducted at 1.02 ~ 1.50 x in a longitudinal direction (machine progression direction), and at 1.02 ~ 1.52 x in a cross direction (width direction), and it is more preferable when it is biaxially drawn in longitudinal as well as cross directions.

[0038]

Regarding drawing method, although no particular limitations are placed as long as being the method capable of drawing, for instance, a method that passes a web through several closely gapped rolls, a method that holds both ends of a web with clips and the like to draw in a width direction, or method that holds with clips to widen the distance of clips is widened in a progression direction to draw, and the like may be mentioned; and all of such methods may be used favorably. Regarding drawing, it shows effects that not only to increase the strength of support body but also to improve its plane property, and it can improve uniformity of reflective index over the entire area of the support body as an anti-reflective film.

[0039]

Although no particular limitations are placed on the cellulose that is the raw material of cellulose ester that is favorably used in this invention, cotton linter, wood pulp, or kenaf and the like may be mentioned. In addition, cellulose ester given from these can be used either alone or by mixing at optional ratio, and it is preferable when 50 mass % or more of the cotton linter is used.

[0040]

When cellulose ester of which acylation agent of cellulose raw material happens to be of acid anhydride (acetate anhydride, propionic acid anhydride, butyric acid anhydride), organic acid such as acetic acid or organic solvent such as methylene chloride and the like is used to carry out a reaction by using protonic catalyst such as sulfuric acid. When acylation agent happens to be acid chloride ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ), basic compound such as amine is used as a catalyst to carry out the reaction. More specifically, it can be synthesized with the method described in the publication of Japanese patent application Tokkai Hei 10 [1998]-45804. In the cellulose ester, acyl group reacts with hydroxyl group of cellulose molecules. Cellulose molecules are constituted of multiple numbers of linked glucose units, and there are 3 hydroxyl groups in glucose unit. Number of acyl group that is induced to these 3 hydroxyl group is referred to as degree of displacement.

[0041]

For instance, according to cellulose triacetate, acetyl group is bonded with all three hydroxyl groups of the glucose unit.

[0042]

Although no particular limitations are placed on the cellulose ester as long as it can be used for cellulose ester film, it is preferable when degree of displacement of total acryl group is 2.40 ~ 2.98, and of the acyl group, acetyl group with 1.4 or greater degree of displacement is used more preferably.

[0043]

Method of measuring degree of displacement of acyl group can be conducted in accordance with ASTM-D817-96.

[0044]

Regarding cellulose ester, it is preferable when it is of cellulose ester to which propionate group or butylate group is bonded besides acetyl group such as cellulose acetate such as cellulose triacetate or cellulose diacetate and the like, cellulose acetate propionate, cellulose acetate butylate, or cellulose acetate propionate butylate. Furthermore, butylate includes iso- as well besides n-. Cellulose acetate propionate showing a large degree of displacement of propionate shows excellent water resistance.

[0045]

Regarding the number mean molecular weight  $M_n$  of cellulose ester (measuring method is described below), range of 70,000 ~ 250,000 is preferable as thus given film shows strong mechanical strength and appropriate dope viscosity. Furthermore, 80,000 ~ 150,000 is more preferable. In addition, regarding the ratio ( $M_w/M_n$ ) of mass mean average molecular weight  $M_w$ , cellulose ester showing 1.0 ~ 5.0 or more preferably 1.5 ~ 4.5 may be used.

[0046]

<< MEASUREMENT OF NUMBER MEAN MOLECULAR WEIGHT OF CELLULOSE ESTER >>

It is measured based on the conditions shown below by a high speed liquid chromatography.

[0047]

solvent: acetone

column: MPW x 1 (made by Toso K.K.)

concentration of specimen: 0.2 (mass/volume)%

flow rate: 1.0 ml/minute

injection rate of specimen : 300  $\mu$ L

standard specimen: polymethyl methacrylate (mass mean molecular weight 188,200)

temperature: 23°C

In addition, cellulose ester is used during manufacturing, or it is preferable when as less as possible metals are present as mixtures in the cellulose ester that is the material that is used, and is preferable when total content of metals such as Ca, Mg, Fe, or Na and the like is 100 ppm or less.

[0048]

[ORGANIC SOLVENTS]

As organic solvents that are useful for dissolution of cellulose ester to form cellulose ester solution or a dope, methylene chloride (chlorinated methylene) of chlorine group organic solvent may be mentioned; and it is suited for dissolution of cellulose ester, or in particular, cellulose triacetate. Regarding non-chlorine group organic solvents, for instance, methyl acetate, ethyl acetate, amyl acetate, acetone, tetrahydrofurane, 1,3-dioxolan, 1,4-dioxolan, cyclohexanone, ethyl formate, 2,2,2-trifluoro ethanol, 2,2,3,3-hexafluoro-1-propanol, 1,3-difluoro-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methyl-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propnaol, or nitro ethane and the like may be mentioned.

[0049]

When using these organic solvents on cellulose triacetate, although they may be used by a dissolution method at regular temperature, it is preferable when such dissolution methods as high temperature dissolution method, cold dissolution method, or high pressure dissolution method and the like are used as they can reduce insoluble.

[0050]

Although methylene chloride may be used for the cellulose ester other than cellulose triacetate, methyl acetate, ethyl acetate, and acetone may be favorably used rather than using methylene chloride. Methyl acetate is particularly preferable. According to this invention, organic solvents showing good solubility to above-explained cellulose ester are referred to as good solvents, and organic solvents that show the main effect on dissolution and are used at large quantity are referred to as the main (organic) solvents or major (organic) solvents.

[0051]

It is preferable when alcohol with 1 ~ 4 numbers of carbon atoms showing 1 ~ 40 mass % is contained in the dope besides above-explained solvents. These are used as gelation solvents that gel a web when alcohol ratio becomes large with start of evaporation of the solvents after a dope is casted on a metal support body to toughen the web to ease its release from the metal support body, or they also function to promote dissolution of cellulose ester in non-chloride group organic solvents when the ratio of these happens to be small.

[0052]

Regarding alcohol with 1 ~ 4 numbers of carbon atoms, methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, and tert-butanol may be mentioned.

[0053]

Among these, ethanol is preferable from the standpoint of excellent stability of the dope, fairly low boiling point, good drying property, or no toxicity and the like. These organic solvents are referred to as poor solvents as they do not show solubility to cellulose ester when they are alone.

[0054]

#### [PREPARATION OF CELLULOSE ESTER FILMS BY SOLUTION CASTING FILM-FORMING METHOD]

Film forming method of cellulose ester films using a support body is explained below. Cellulose ester films are prepared by solution casting film-forming method.

[0055]

(1) DISSOLUTION PROCESS: It refers to a process that forms a dope by dissolving said cellulose ester, polymers, or additives in inorganic solvent of good solvents against cellulose ester (flake form) in a dissolution kiln while stirring, or a process that mixes polymer solution or additive solution in cellulose ester solution to form a dope. Regarding dissolution of cellulose ester, although it is possible to use various dissolution methods such as a method that is done at regular pressure, a method that is done at [the temperature that is] lower than boiling point of the main solvents, a method that is done with pressure application and at [the temperature that is] lower than boiling point of the main solvents, a method that is done by cold dissolution method that is described in the publications of Japanese patent applications Tokkai Hei 9 [1997]-95544, the same Tokkai 9 [1997]-95557, or the same 9[1997]- 95538, or a method that is done at high pressure that is described in the publication of Japanese patent application Tokkai Hei 11[1999]-21379 and the like, and according to this invention, the method that is done with applied pressure and at [the temperature that is] lower than boiling point of the main solvents is preferable.

[0056]

Concentration of cellulose ester in the dope is preferable when it is 10 ~ 35 mass%. After adding additives to the dope either during or after dissolution to dissolve and disperse, it is filtered with a filtration material, and is defoamed and is sent to the next process by a liquid sending pump.

[0057]

(2) CASTING PROCESS: It refers to a process that supplies dope to a pressurized die through a liquid sending pump (for instance, pressure-type determination pump [note: although the original sentence states "determination pump", it may be referencing fixed displacement pump, translator's note], and casts this dope from a pressurized die slit to a to-be casted position on a metal support body of endlessly transported edgeless metal belt, for instance, stainless belt, or metal drum that is in rotation and the like. It is preferable when a pressurized die that can adjust the slit shape of die's mouth piece part and shows ease of setting the film thickness as uniform is used. There are coat hangar die or T die and the like as the pressurized die, and both can be favorably used. The surface of metal support body is made as a mirror surface. It is all right to divide the rate of doping to pile as layers through arrangement of more than two units of pressurized die on a metal support body in order to increase film-forming speed.

[0058]

(3) SOLVENTS EVAPORATION PROCESS: It refers to a process to evaporate solvents by heating a web (dope film after casting of a dope on a metal support body is referred to as a web) to the level so the web can be released from the metal support body. In order to evaporate solvents, a method to blow a wind from the web side and/or method to transfer heat by liquid body from a back plane of the metal support body, or a method to transfer heat from front and back through radiated heat and the like may be mentioned, and method to transfer heat by liquid body from a back plane is preferable with good drying efficiency. In addition, a method of combination of these is also considered as favorable. In the case of heat transfer by liquid body on a back plane, it is preferable when heating is conducted at lower than boiling point of either main solvent of the organic solvents used by dope or organic solvents showing the lowest boiling point.

[0059]

(4) RELEASE PROCESS: It refers to a process of releasing the web from which solvents have been evaporated on a metal support body at a release position. Thus released web is sent to the next process. When residual solvent rate (make reference to the formula shown below) of the web at the point of release happens to be too large, it may cause difficult release, or on a contrary, when release is done after drying sufficiently on the metal support body, part of the web may become peeled in the midst of such work.

[0060]

A gel casting method may be mentioned as a method to increase film-forming speed (as release is done while residual solvent rate remains as large as possible, it is possible to increase film-forming speed).

[0061]

Regarding the drying method and manufacturing method of optical films relating to this invention, when cellulose ester film that is manufactured by a solution casting film-forming method as a support body, no particular limitations are placed on the solution casting film-forming method itself, and the method that is generally known in this industry may be referenced to the methods described in the following publications: for instance, USA patent 2,492,978, the same 2,739,070, the same 2,739,069, the same 2,492,977, the same 2,336,310, the same 2,367,603, the same 2,607,704, British patent 64,071, the same 735,892, Japanese patent Kokoku Sho 45 [1970]-9074, the same 49 [1974]-4554, the same 49 [1974]-5614, the same 60 [1985]-27562, the same 61 [1986]-39890, or the same 62 [1987]-4208 and the like.

[0062]

The solvents used for adjustment of doping solution of cellulose ester that is used in the solution casting film-forming method may be used as alone or as jointly with more than two types, and use by mixing good solvents and poor solvents of cellulose ester is preferable from the standpoint of production efficiency, and furthermore, it is more preferable when good solvents are used at greater amount from the standpoint of solubility of cellulose ester. Preferred range of mixing ratio of good solvents and poor solvents is 70 ~ 98 mass % of good solvents and 30 ~ 2 mass % of poor solvents.

[0063]

Regarding good solvents and poor solvents, the ones that dissolve cellulose ester that is used alone are referred to as good solvents, and the ones that cause either swelling or no dissolution as alone are referred to as poor solvents. And therefore, subject of good solvents and poor solvents varies according to mean degree of acetylation of the cellulose ester, and for instance, when acetone is used as a solvent, 55% of bonded acetic acid rate of cellulose ester becomes good solvent, and 60% of bonded acetic acid rate becomes poor solvent.

[0064]

Although no particular limitations are placed on the good solvents used in this invention, for instance, in the case of cellulose triacetate, organic halogen compound such as methylene chloride and the like, or dioxolans, methyl acetate, and in the case of cellulose acetate propionate, methylene chloride, acetone, or methyl acetate and the like may be mentioned.

[0065]

In addition, although no particular limitations are placed on the poor solvents used in this invention, for instance, methanol, ethanol, i-propyl alcohol, n-butanol, cyclohexane, acetone, or cyclohexanone and the like may be used favorably.

[0066]

Regarding the dissolution method of cellulose ester when adjusting above-explained doping solution, general methods may be used, and the method that heats under applied pressure at the temperature range that solvents do not boil and is higher than boiling point of the solvent at regular pressure to dissolve while stirring is regarded as favorable as it can prevent from generation of lump-form non-dissolved substance that is referred to as gel or unmixed-in.

[0067]

In addition, a method that mixes cellulose ester with poor solvents, and after it is made moist or swollen, it is further mixed with good solvents to dissolve may be also used favorably.

[0068]

Types of pressurization containers are not particularly questioned; and it is all right as long as it can heat and stir under applied pressure while withstanding against prescribed pressure. To the pressurization containers, instrumentation devices such as pressure gauge or thermometer and the like is arranged appropriately besides explained above. Pressure application may be done through a method that presses in an inert gas such as nitrogen gas and the like, or by rise in a vapor pressure of the solvents through heating. It is preferable when heating is done from outside, and for instance, jacket type is preferable for ease of temperature control.

[0069]

Regarding the heating temperature after addition of solvents, it is preferable when it is higher than boiling point at regular pressure of the solvent that is used, and temperature range where said solvent would not boil from the standpoint of solubility of cellulose ester, and when heating temperature happens to be too high, required pressure becomes large to ill-affect the productivity. Preferred heating temperature is 45 ~ 120°C, or more preferably, 60 ~ 110°C, and most preferably, 70°C ~ 105°C. In addition, pressure is adjusted so the solvent would not boil at set temperature.

[0070]

Additives such as plasticizer, or UV ray absorbent and the like that are needed besides cellulose ester and solvents may be mixed, dissolved, or dispersed with the solvents beforehand to be thrown into the solvents prior to the dissolution of cellulose ester, or may be thrown in to a dope after the dissolution of cellulose ester.

[0071]

After said dissolution, it is taken out of a container while is cooled, or is extracted from the container through a pump and the like and is cooled with a heat exchanger and the like to be used for film forming; and although cooling temperature of this time may be cooled to regular temperature, it is preferable when it is cooled to the temperature of 5 ~ 10°C lower than the boiling point to carry out the casting while maintaining that temperature from the standpoint of reduction of dope viscosity.

[0072]

Measuring method of displacement degree of acyl group may be conducted in accordance with AASTM-817-96 standard.

[0073]

As described further later, these cellulose ester are manufactured (film formed) with the method that is generally referred to as a solution casting film-forming method. According to this method, manufacturing is conducted by casting a dope (refers to cellulose ester solution) from a pressurized die onto a casting metal support body (this may be hereafter simply referred to as a metal support body) such as metal belt (for instance, stainless belt) that is edgeless and is endlessly transported, or rotating metal drum (for instance, a drum of cast steel of which surface is chromium plated), and by releasing a web (dope film) that is on the metal support body from the metal support body, and by drying.

[0074]

It is preferable when UV ray absorbents are included in the cellulose ester films from the standpoint of degradation prevention in the case when it is placed outdoor as an image display device.

[0075]

As UV ray absorbents, it is preferable when the ones showing excellent absorption capability of UV ray of 370 nm or lower wavelength and less absorption of visible rays with 400 nm or higher wavelength are used. For instance, although oxy benzophenone group compounds, benzotriazole group compounds, salicylic acid ester group compounds, benzophenone group compounds, cyano acrylate group compounds, or nickel complex salt group compounds and the like may be mentioned, this invention is not restricted to these.

[0076]

According to this invention, film thickness of the cellulose ester film is preferably, 10 ~ 500  $\mu$ m, or more particularly preferably, 10 ~ 80  $\mu$ m.

[0077]

Regarding the film thickness of thin optical film relating to this invention, it is preferable when it is 1 ~ 1000 nm [not: original document states the unit of nm, translator's note].

[0078]

According to this invention, when thin optical film is arranged on a support body plane as explained above, it is possible to arrange the film thickness deviation to be  $\pm 8\%$  based on mean film thickness, or more preferably, it can be set to  $\pm 5\%$ , and most preferably, within  $\pm 1\%$  to provide a uniform thin film. This invention's manufacturing method displays significant effects when is used as optical films with particularly wide width of 1400 mm or more. Upper limit of optical film width to which application is preferred is not particularly limited from the standpoint of film thickness precision, however, it is preferable when it is 4000 mm or lower from the standpoint of manufacturing cost.

[0079]

According to this invention's manufacturing method, it is possible to attain uniform optical films showing no unevenness of each layer by lamination of multiple layers of thin films.

[0080]

As explained above, according to this invention, it can offer optical films with formed thin films showing various functions.

[0081]

It is all right to arrange a layer of  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  film thickness on which metal oxide fine particles or conductive resin fine particles such as crosslinked cation polymer as an anti-static layer or a conductive layer.

[0082]

The optical films given through manufacturing method of thin optical films of this invention are particularly useful as protective film for sheet polarizer, and it is possible to prepare sheet polarizer by using this with already known method. As these optical films show a high uniformity of thin films, they can be favorably used for various display devices to provide excellent display performance.

[0083]

On the optical films relating to this invention, it is possible to arrange a hard coat layer, an anti-glare layer, an anti-reflective layer, an anti-static layer, a conductive layer, a light diffusion layer, an easy adhesive layer, a soil-resistant layer, an easy adhesive layer [note: the term easy adhesive layer is repeated twice in the original document, translator's note], orientation layer, liquid crystal layer, or optical anisotropic layer and the like either alone or as appropriate combinations.

[0084]

It is preferable when a substrate that includes liquid crystal is placed in between two sheets polarizer in general for a liquid crystal display device, and because hard coat layer, anti-glare layer, or anti-reflective layer and the like are arranged on the protective film for sheet polarizer that is the top surface of display side of the liquid crystal display device in particular, it is particularly preferable when sheet polarizer is used at this portion.

[0085]

The optical films relating to this invention provide ease of transport or take-up by including a matting agent in the later explained cellulose ester film (support body).

[0086]

Regarding the matting agents, the ones of fine particles are preferable, and for instance, inorganic fine particles such as silicon dioxide, titanium dioxide, aluminium oxide, zirconium oxide, calcium carbonate, kaolin, talc, sintered calcium silicate, hydrated calcium silicate, aluminium silicate, magnesium silicate, or calcium phosphate and the like, polymethyl acrylate methacrylate resin powder, acryl styrene group resin powder, polymethyl methacrylate resin powder, silicon group resin powder, polystyrene group resin powder, polycarbonate resin powder, benzoguanamine group resin powder, melamine group resin powder, polyolefin group resin powder, polyester group resin powder, polyamide group resin powder, polyimide group resin powder, or polyethylene fluoride group resin powder may be mentioned, and in particular, crosslinked polymer fine particles are preferable. This invention should not be limited with these.

[0087]

Among above described, silicon dioxide is particularly preferable when adjusting dynamic friction coefficient, and also as it can reduce haze of the films. Mean particle diameter of the primary particles or secondary particles of fine particles is within a range of 0.01 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ , and that content is preferable when it is 0.005 ~ 0.5 mass % based on cellulose ester.

[0088]

Fine particles of silicon dioxide are often surface treated with organic substance, and such substance is preferable as it can reduce haze of the films.

[0089]

Regarding the organic substances that are preferred for surface treatment, halosilanes, alkoxy silanes, silazane, siloxane and the like may be mentioned. Sliding effect is greater when mean particle diameter of the fine particles is large, and on a contrary, transparency becomes excellent when mean particle diameter become small, and preferred average particle diameter of primary particles of the fine particles is preferably 20 nm or under, or more preferably, 5 ~ 16 nm, and most preferably, 5 ~ 12 nm.

[0090]

It is preferable when these fine particles form unevenness [concave and convex] showing 0.01 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  on the surface of cellulose ester film within said cellulose film.

[0091]

As fine particles of silicon dioxide, AEROSIL 200, 200V, 300, R972, R972V, R974, R202, R812, OX50, or TT600 and the like made by Nihon Aerosil K.K. may be mentioned, and preferred examples include AEROSIL 200V, R972, R972V, R974, R202, and R812. These fine particles may be used jointly as more than two types. When two types are used jointly, they can be mixed at optional ratio to be used. In this case, fine particles showing varied mean particle diameter or material, for instance, it is possible to use AEROSIL 200V and R972 at within a range of 0.1:99.9 ~ 99.9:0.1 by mass ratio. As zirconium oxide, for instance, commercially available goods such as AEROSIL R976 or R811 (made by Nihon Aerosil K.K.) may be also used.

[0092]

Regarding the organic fine particles, for instance, commercially available goods such as TOSUPEARL [transliteration] 103,105,108,120,145,3120, and 240 (made by Toshiba Silicone K.K.) may be used also as silicone resin.

[0093]

Measuring of primary mean particle diameter of fine particles preferably used in this invention may be conducted through observation of particles with a transmission-type electron microscope (500,000 ~ 2 million x magnification) to observe 100 pieces of particles to show its mean value as the primary mean particle diameter.

[0094]

It is preferable when apparent specific gravity of fine particles is 70g/liter or more, and more preferably, 90 ~ 200 g/liter, and most preferably, 100 ~ 200 g/liter. Greater the apparent specific gravity may be, it becomes possible to prepare a dispersion solution with high concentration to improve haze and coagulants, and is desirable, and in addition, when adjusting a dope showing high concentration of solids as in the case of this invention, that can be used favorably in particular.

[0095]

The silicon dioxide fine particles showing 20 nm or under mean diameter of primary particles and 70g/l or higher apparent specific gravity can be attained, for instance by sintering a mixture of gasified silicon tetrachloride and hydrogen in air at 1000 ~ 1200°C. According to this invention, above-explained apparent specific gravity is calculated using a formula shown below by taking silicon dioxide fine particles in a constant rate measuring cylinder to measure the weight of this time.

[0096]

apparent specific gravity (g/L)= mass of silicon dioxide (g) ÷ volume of silicon dioxide (L)

Regarding the method of adjusting dispersed solution of fine particles that are useful for this invention and the method to add this to a dope, for instance, three methods explained below may be mentioned.

[0097]

<<ADJUSTMENT METHOD A>>

After stirring and mixing organic solvents and fine particles, it is dispersed with a dispersion device. This is set as dispersed solution of fine particles. The dispersed solution of fine particles is added to a dope solution to be stirred.

[0098]

<<ADJUSTMENT METHOD B>>

After stirring and mixing organic solvents and fine particles, it is dispersed with a dispersion device. Separately from this, a small amount of cellulose ester is added to organic solvents to stir and dissolve to give a solution, and said dispersed solution of fine particles is added to this to be stirred. This is set as fine particles added solution, and it is sufficiently mixed with a dope solution with an in-line mixer. At this time, it is all right to add UV ray absorbent after addition of fine particle added solution shown below.

[0099]

<<ADJUSTMENT METHOD C>>

A small amount of cellulose ester is added to organic solvents, and this is stirred and dissolved. Fine particles are added to this to be dispersed in a dispersion device. This is set as fine particles added solution. Fine particles added solution is sufficiently mixed with a dope solution with an in-line mixer.

[0100]

Adjustment method A shows excellent dispersibility of silicon dioxide fine particles, and adjustment method C is excellent by not allowing re-coagulation of silicon dioxide fine particles. In particular, above-explained adjustment method B is a preferred adjustment method by showing excellence in both points, in other words, dispersibility of silicon dioxide fine particles and difficult re-coagulation of silicon dioxide fine particles.

[0101]

<<METHOD OF DISPERSION>>

Concentration of silicon dioxide when dispersing by mixing silicon dioxide fine particles and organic solvents and the like is preferable when it is 5 ~ 30 mass%, or more preferably, 10 ~ 25 mass %, and most preferably, 15 ~ 20 mass %.

[0102]

Rate of addition of silicon dioxide fine particles to cellulose ester is preferable when silicon dioxide fine particles of 0.01 ~ 0.5 mass parts, or more preferably, 0.05 ~ 0.2 mass parts, and most preferably, 0.08 ~ 0.12 mass parts based on 100 mass parts of cellulose ester. When rate of addition is more, dynamic friction coefficient of cellulose ester films becomes excellent, and when rate of addition is less, it is excellent from the standpoint of low haze and less coagulants.

[0103]

The organic solvents used for dispersed solution are preferably of lower alcohol, and as lower alcohol, methanol, ethanol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, or butanol and the like may be mentioned and may be used favorably. Although organic solvents other than lower alcohol are not particularly limited, organic solvents that can be used during adjustment of dope are preferable.

[0104]

As said dispersion device, ordinary dispersion device may be used. The dispersion device may be mainly categorized into media dispersion device and medialess dispersion device. The latter is preferable for dispersion of silicon dioxide fine particles as it can reduce haze. As media dispersion device, ball mill, sand mill, or dynomill and the like may be mentioned. In addition, as medialess dispersion device, ultrasonic wave type, centrifugal type, or high pressure type may be mentioned, and high pressure type is preferable for this invention, and high pressure dispersion device is preferable. The high pressure dispersion device is the device that prepares specific conditions such as high shearing or high pressure state and the like by allowing the composition of a mixture of fine particles and organic solvents to pass through fine tubes at high speed. When processing by using a high pressure dispersion device, for instance, it is preferable when maximum pressure condition inside of the device within fine tubes of 1 ~ 2000  $\mu\text{m}$  tube diameter is set as 9.8 MPa or higher. It is more preferable when it is 19.6 MPa or higher. In addition, during such time, it is preferable when maximum arrival speed reaches 100 m/seconds or higher and heat transmission speed reaching 420 kJ/hour or higher.

[0105]

Regarding above-explained high pressure dispersion device, super high pressure homogenizer (brand name Micro fluidizer) made by Microfluidics Corporation, or Nanomizer made by Nanomizer Co. may be mentioned, and besides these, manton gorlin [transliteration] type high pressure dispersion device, for instance, homogenizer made by Izumi Food Machinery K.K., and UHN-01 made by Sanwa Kikai K.K. may be mentioned.

[0106]

According to this invention, although when including above-explained fine particles, they are uniformly distributed in the thickness direction of cellulose ester film, it is more preferable when they are distributed so they would be present mainly at a nearby surface, and for instance, it is recommended to cast more than two types of dope through a co-casting method from one die to arrange the dope containing fine particles at surface side. Through this, it is possible to reduce haze in addition to reduce dynamic friction coefficient. It is more preferable when two types of dopes are used to arrange dope including fine particles on the layer of one side of surface layer side or on both layers.

[0107]

In order to adjust dynamic friction coefficient of the support body, it is possible to arrange a back coat layer that includes fine particles at back plane side as well. Dynamic friction coefficient can be adjusted through size of fine particles added, or rate of addition, or material type and the like.

[0108]

The plasticizers that are favorably used in this invention are those of non-phosphoric acid ester group plasticizers.

[0109]

Regarding the non-phosphoric acid ester group plasticizers, ester phthalate, ester citrate, ester glycolate, fatty acid ester, ester pyromellitic acid, or ester trimellitic acid and the like may be mentioned.

[0110]

Specific examples include, for instance, phthalic acid group ester such as dibenzyl phthalate, dibenzyl isophthalate, dibenzyl terephthalate, diphenyl phthalate, diphenyl isophthalate, diphenyl terephthalate, dicyclohexyl phthalate, dicyclohexyl isophthalate, dicyclohexyl terephthalate, phenyl cyclohexyl isophthalate, phenyl cyclohexyl terephthalate, phenyl cyclohexyl phthalate, benzyl cyclohexyl phthalate, benzyl cyclohexyl terephthalate, or benzyl cyclohexyl isophthalate and the like, however, this invention should not be limited to these.

[0111]

Resin oligomers such as abietic acid, dehydro abietic acid, parastoric acid [transliteration], KE-604 (made by Arakawa Kagaku K.K.), KE-85 (made by Arakawa Kagaku K.K.), Araldite [transliteration hereafter] EPN1139 (made by Asahi Ciba K.K.), Araldite GY260 (made by Asahi Ciba K.K.), or ketone resins such as Hilakku [transliteration hereafter] 110H (made by Hitachi Kasei K.K.), Hilakku 111 (made by Hitachi Kasei K.K.) may be used favorably.

[0112]

It is also possible to use non-phosphoric acid ester group plasticizers that are described in the publications of Japanese patents Tokkai Hei 11 [1999]-124445, the same 11[1999]-92574, the same 11 [1999]-246704, the same 11 [1999]-63560, and Tokkai 2001-48840. These are favorably used either alone or jointly.

[0113]

UV ray absorbents that are favorably used in this invention are explained below.

[0114]

As specific examples of UV ray absorbents, for instance, oxybenzo phenone group compounds, benzotriazole group compounds, salicylic acid ester group compounds, cyano acrylate group compounds, or nickel complex salt group compounds and the like may be mentioned, however, it should not be limited by these, and it is possible to use UV ray absorbents other than these as well.

[0115]

Specific examples include, for instance, compounds described below.

[0116]

UV-1:2-(2'-hydroxy-5'-methyl phenyl)benzotriazole,  
UV-2:2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butyl phenyl)benzotriazole,  
UV-3:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methyl phenyl)benzotriazole,\  
UV-4:2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butyl phenyl)-5-chloro benzotriazole,  
UV-5:2-(2'-hydroxy-3'-(3'',4'',5'',6''-tetrahydrophthal imide methyl)-5'-methyl phenyl)benzotriazole,  
UV-6:2,2-methylene bis(4-(1,1,3,3-tetramethyl butyl)-6-(2H-benzotriazole2-yl)phenol),  
UV-7:2-(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-methyl phenyl)-5-chloro benzotriazole,  
UV-8:2,4-dihydroxy benzophenone,  
UV-9:2,2'-dihydroxy-4-methoxy benzophenone,  
UV-10:2-hydroxy-4-methoxy-5-sulfobenzophenone,  
UV11:bis(2-methoxy-4-hydroxy-5-benzoyl phenyl methane)

As UV ray absorbents, the ones showing excellent absorption capability of UV rays with 370 nm or lower wavelength and less absorption of visible rays with 400 nm or higher wavelength are preferably used from the standpoint of good liquid crystal display property. Regarding UV ray absorption capability of optical films relating to this invention, it is preferable when it shows 10% or lower transmissivity against lights with 380 nm wavelength, and it is more preferable when transmissivity is under 6%, and most preferably, transmissivity is under 0 ~ 4 %.

[0117]

Content of UV ray absorbents used in the optical films are used at appropriate rate of addition in accordance with setting of transmissivity of lights with 380 nm wavelength.

[0118]

It is preferable when optical films and anti-reflective thin films of this invention have a high refractive index layer, a medium refractive index layer, and a low refractive index layer.

[0119]

Regarding titanium compounds used for a high refractive index layer and a medium refractive index layer, organic titanium compounds, titanium hydrogen compounds, or titanium halide compounds and the like may be mentioned, and as organic titanium compounds, triethyl titanium, trimethyl titanium, tri isopropyl titanium, tributyl titanium, tetraethyl titanium, tetraisopropyl titanium, tetrabutyl titanium, triethoxy titanium, trimethoxy titanium, triisopropoxy titanium, tributoxy titanium, tetraethoxy titanium, tetraisopropoxy titanium, methyl dimethoxy titanium, ethyl trimethoxy titanium, methyl triisopropoxy titanium, tetradimethyl amino titanium, dimethyl titanium diaceto acetate, or ethyl titanium triaceto acetate and the like; and as titanium hydrogen compounds, monotitanium hydrogen compounds, or dititanium hydrogen compounds and the like; and as titanium halide, titanium trichloride, or titanium tetrachloride and the like may be mentioned, and all may be used favorably for this invention.

[0120]

In addition, as silicon compounds that are used for a low refractive index layer, organic silicon compounds, silicon hydrogen compounds, or silicon halide compounds may be mentioned, and as organic silicon compounds, tetraethyl silane, tetramethyl silane, tetraisopropyl silane, tetrabutyl silane, tetraethoxy silane, tetraisopropoxy silane, tetrabutoxy silane, dimethyl dimethoxy silane, diethyl diethoxy silane, diethyl silane diaceto acetate, methyl trimethoxy silane, methyl triethoxy silane, or ethyl triethoxy silane and the like; and as silicon hydrogen compounds, tetra hydrogenated silane, or hexa hydrogenated disilane and the like may be mentioned; and all may be used favorably for this invention.

[0121]

Regarding preferred anti-reflective films of this invention, although it is all right to directly form a metal oxide layer on a support body, it is also possible to form this on the layer on which at the least one layer of other layers are arranged. According to this invention, other layers include a hard coat layer and the like, and it is preferable when these layers are of active ray curing resin layers that cure with active rays such as UV rays. Anti-reflective films showing excellent scratch resistance can be obtained by forming metal oxide layer on such resin layer cured with UV rays.

[0122]

It is preferable when active ray setting resin layer such as hard coat layer and the like is of a resin layer formed by polymerizing components that include ethylenic unsaturated monomer.

[0123]

At this time, active ray curing resin layer refers to the layer having the main component of resin that cures via crosslinking reaction and the like through irradiation of active rays such as UV rays or electron beams.

[0124]

As active ray setting resins, UV ray curable resins or electron beam curable resin and the like may be mentioned as representatives; and it may be the resin that cures with irradiation of active rays other than UV rays or electron beams as well. Regarding UV ray curable resin, for instance, UV ray curing-type acryl urethane group resin, UV ray curing-type polyester acrylate group resin, UV ray curing-type epoxy acrylate group resin, UV ray curing-type polyol acrylate group resin, or UV ray curing-type epoxy resin and the like may be mentioned.

[0125]

UV ray curing-type acryl urethane group resin may be easily attained by reacting a product given through reaction of polyester polyol with isocyanate monomer or prepolymer and acrylate group monomers having hydroxy group such as 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate (when it is described as acrylate hereafter, it includes methacrylate), or 2-hydroxy propyl acrylate and the like (for instance, make reference to the Japanese patent application Tokkai Sho 59 [1984]-151110).

[0126]

UV ray curing-type polyester acrylate group resin may be easily attained by generally reacting polyester polyol and monomer of 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy acrylate group (for instance, make reference to the Japanese patent application Tokkai Sho 59 [1984]-151112).

[0127]

Specific examples of UV ray curing-type epoxy acrylate resin includes the one that uses epoxy acrylate as oligomer to which reactive dilutant and photoreaction initiator are added to react (for instance, make reference to the Japanese patent application Tokkai Hei 1 [1987]-105738). As this photoreaction initiator, one or more than two types may be selected to be used among benzoin derivative, oxime ketone derivative, benzophenone derivative, or thioxanthone derivative and the like.

[0128]

In addition, specific examples of UV ray curing-type polyol acrylate group resin include trimethylol propane triacrylate, ditrimethylol propane tetra acrylate, pentaerithritol triacrylate, pentaerithritol tetra acrylate, dipenta erithritol hexa acrylate, or alkyl modified dipenta erithritol penta acrylate and the like.

[0129]

These resins are generally used along with photo-sensitizers. In addition, above-explained photoreaction initiators may be also used as photo-sensitizers. More specifically, acetophenone, benzophenone, hydroxy benzophenone, Michler's ketone,  $\alpha$ -amyl oxyme ester, thioxanthone and these derivatives may be mentioned. In addition, when using photoreaction initiator of epoxy acrylate group, it is possible to use sensitizers such as n-butyl amine, triethyl amine, or tri-n-butyl phosphine and the like. Rate of addition of photoreaction initiator or photo-sensitizer included in UV-ray curing-type resin composition excluding solvent component that evaporates after coating and drying is generally 1 ~ 10 mass % of said composition, and 2.5 ~ 6 mass % is recommended as favorable.

[0130]

The active ray curing resin layer that is favorably used in this invention may be formed through coating by already known methods.

[0131]

Regarding a light source for forming cured film layer of active ray curing-type resin through a photo-curing reaction, any types of light source that generates UV rays may be used.

[0132]

For instance, low pressure mercury lamp, medium pressure mercury lamp, high pressure mercury lamp, super high pressure mercury lamp, carbon arc lamp, metal halide lamp, or xenon lamp and the like may be used. Although irradiation conditions vary according to each lamp, irradiation quantity of light may be 20 ~ 10000 mJ/cm<sup>2</sup>, or more preferable, 50 ~ 2000 mJ/cm<sup>2</sup>. Regarding near UV ray region ~ visible ray region, sensitizer showing maximum absorption at such region may be used.

[0133]

As solvent when forming active ray curing resin layer by coating, for instance, appropriate selection may be made from among hydrocarbons, alcohol, ketones, esters, glycol ethers, and other solvents, or these may be mixed to be used. It is preferable when solvent including propylene glycol mono (alkyl group with 1 ~ 4 number of carbon atoms)alkyl ether [or] [note: original sentence does not make sense, may be a misprint, translator's note] propylene glycol mono (alkyl group with 1 ~ 4 number of carbon atoms) alkyl ether ester at 5 mass % or more, or more preferably, 5 ~ 80 mass % or more is used.

[0134]

Regarding the coating method of coating solution of UV ray curing-type resin composition, already known methods such as gravure coater, spinner coater, wire bar coater, roll coater, extrusion coater, or air doctor coater and the like. Coating weight is generally 0.1 ~ 30  $\mu$ m by wet film thickness, or more preferably, 0.5 ~ 15  $\mu$ m. Coating speed is preferable when it is done at 10 ~ 60 m/minute.

[0135]

After UV ray curing-type resin composition is coated and dried, it is irradiated with UV rays from a light source, and irradiation time is good when it is 0.5 seconds ~ 5 minutes, and it is more preferable when it is 3 seconds ~ 2 minutes from the standpoint of curing efficiency of the UV ray curing-type resin and work efficiency.

[0136]

It is preferable when inorganic or organic fine particles are added to thus given cured film layer in order to prevent from blocking and to enhance scratch resistance and the like.

[0137]

For instance, as inorganic fine particles, silicon oxide, titanium oxide, aluminium oxide, tin oxide, zinc oxide, calcium carbonate, barium sulfate, talc, kaolin, or calcium sulfate and the like may be mentioned, and as organic fine particles, polymethacrylate methyl acrylate resin powder, acryl styrene group resin powder, polymethyl methacrylate resin powder, silicon group resin powder, polystyrene group resin powder, polycarbonate resin powder, benzo guanamine group resin powder, melamine group resin powder, polyolefin group resin powder, polyester group resin powder, polyamide group resin powder, polyimide group resin powder, or polyethylene fluoride group resin powder may be mentioned, and it can be added to the UV ray curing-type resin composition. Regarding the mean particle diameter of these fine particle powder, it is 0.005 ~ 1  $\mu\text{m}$ , or more preferably 0.01 ~ 0.1  $\mu\text{m}$ .

[0138]

Ratio of UV ray curing-type resin composition and fine particle powder is preferable when compounded in a way so it would be 0.1 ~ 10 mass parts based on 100 mass parts of resin composition.

[0139]

According to this invention, when arranging an optical film relating to this invention on a plane of above-explained support body, it is recommended to arrange this so the film thickness deviation of mean film thickness would be  $\pm 10\%$ , or more preferably within  $\pm 5\%$ , and most preferably within  $\pm 1\%$ .

[0140]

In addition, as oxidation inhibitors, hindered phenol group compounds are favorably used, and for instance, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, pentaerythrityl-tetra quis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate], triethylene glycol-bis[3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxy phenyl)propionate], 1,6-hexane diol-bis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate], 2,4-bis-(n-octyl thio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-t-butyl anilino)-1,3,5-triazine, 2,2-thio0diethylene bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate], octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate, N,N'-hexamethylene bis (3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide), 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl)benzene, or tris-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl)-isocyanulate and the like may be mentioned.

In particular, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, pentaerythrityl-tetra quis [3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl)propionate], and triethylene glycol-bis [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxy phenyl)propionate] are regarded as preferable. In addition, for instance, metal deactivator of hydrazine group such as N,N'-bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy phenyl) propionoyl] hydrazine and the like, or phosphor group work stabilizer such as tris (2,4-di-t-butyl phenyl)phosphite and the like may be jointly used. Rate of addition of these compounds may be 1ppm ~ 1.0% or more preferably, 10 ~ 1000 ppm by mass ratio based on cellulose acetate.

[0141]

These oxidation inhibitors are also referred to as degradation inhibitors, and when liquid crystal image display device and the like is placed in a high humidity and high temperature state, degradation on cellulose ester film may occur in some cases, and for instance, it is preferable to include halogen at the amount of residual solvent in cellulose ester film, or phosphoric acid of phosphoric acid group plasticizer as it serves tasks of delaying or preventing from decomposition of the cellulose ester film in said cellulose ester film.

[EXAMPLES]

[0142]

This invention is specifically explained below with examples, but implementation format of this invention should be limited with these.

[0143]

EXAMPLE

[PREPARATION OF CELLULOSE ACETATE FILM]

Cellulose acetate film with 2600 m length, 1400 mm width and 80  $\mu$ m film thickness was prepared in the manner explained below.

[0144]

<ADJUSTMENT OF DOPE A>

cellulose triacetate (acetyl group displacement degree 2.9)	100 mass parts
tri phenyl phosphate	10 mass parts
biphenyl diphenyl phosphate	2 mass parts
Cinubin [transliteration] 326 (made by Chiba Specialty Chemicals K.K.)	0.5 mass parts
aerosil R972V (made by Nihon Aerosil K.K.)	0.2 mass parts
methylene chloride	405 mass parts
ethanol	45 mass parts

Above were thrown into a seal-type dissolution kiln, and they were totally dissolved while stirring at 70°C. After cooling, it was filtered by using Anseki filter paper No. 244 made by Anseki Roshi K.K. to give dope A. Thus adjusted dope A was casted on a stainless belt, and solvents were evaporated on the stainless belt, and a web was released from top of the stainless belt. Thus released web was guided into a tenter dryer, and both edges were gripped with clips and it was dried while drawing by 1.1 x in width direction at 80°C, and then, it was transported through multiple numbers of rolls arranged in a roll dryer via each drying zone of 110°C, followed with 125°C to complete drying to prepare a cellulose acetate film.

[0145]

#### <PREPARATION OF HARD COAT LAYER>

On above-explained cellulose acetate film, hard coat layer solution comprising composition shown below was coated and dried to prepare a hard coat layer.

[0146]

#### <HARD COAT LAYER SOLUTION COMPOSITION

Followings were mixed and dissolved to be used.

[0147]

dipenta erithritol hexa acrylate monomer	60 mass parts
dipenta erithritol hexa acrylate dimer	20 mass parts
dipenta erithritol hexa acrylate higher than trimer	20 mass parts
di ethoxy benzophenone photoreaction initiator	4 mass parts
silicone group surfactant	1 mass part
methyl acetate	75 mass parts
acetone	75 mass parts

#### [PREPARATION OF OPTICAL FILMS]

A slot die (this invention's slot die) having group of bolts illustrated in the Figure 7, 12, and slot die (slot die of comparative example) from which slot die shown in the Figure 7,12, second group of bolts are removed were assembled by bolts clamping method shown below. M8 was used as clamping bolts of the slot die, and in addition, first and second group of bolts each adjacent to each other show equal interval. Slot part was set to be 1300 mm.

[0148]

By using this slot die, low refractive index layer coating solution was coated on a cellulose acetate film to which above-explained hard coat layer was attached, and after it was dried at 120°C, coating layer was cured through irradiation of UV rays to form a low refractive index layer with 0.093  $\mu\text{m}$  mean film thickness to give optical films 1 ~ 6.

[0149]

<ADJUSTMENT OF TETRAETHOXY SILANE HYDROLYZED SUBSTANCE>

25 g of tetraethoxy silane and 222 g of ethanol were mixed, and 54 g aqueous solution with citric acid-hydrate 1.5 mass % was added to this, and then, it was stirred for 3 hours at room temperature to adjust tetraethoxy silane hydrolyzed substance.

[0150]

<LOW REFRACTIVE INDEX LAYER COATING SOLUTION>

above-explained tetraethoxy silane hydrolyzed substance A	1020 mass parts
terminal reactive dimethyl silicone oil (L-9000 made by Nihon Unika K.K.)	0.42 mass parts
propylene glycol monomethyl ether	2700 mass parts
isopropyl alcohol	6300 mass parts

<PREPARATION OF OPTICAL FILM 1>

A slot die from which second group bolts were removed from the slot die shown in the Figure 7 of which total bolts were clamped with 1000 N.cm force was used to coat and arrange a low refractive index layer on the cellulose acetate film with attachment of hard coat layer. Side shim plate with 150  $\mu$ m thickness was used for L and R sides. Width direction distribution of slot interval of the slot die of that time is shown in the Figure 8. Slot interval was sought by image processing after capturing an image of the slot portion with a CCD camera.

[0151]

(PREPARATION OF OPTICAL FILM 2)

The slot die illustrated in the Figure 7 of which bolts 4,6,8,10,11,13,15,17,19 and 21 were clamped with 1500 N.cm force, and other bolts were clamped with 1000 N.cm force was used, and a low refractive index layer was arranged by coating on a cellulose acetate film with attachment of hard coat layer. Side shim plate thickness with 150  $\mu$ m thickness was used for L and R sides. Width direction distribution of slot interval of the slot die of that time is shown in the Figure 9.

[0152]

(PREPARATION OF OPTICAL FILM 3)

The slot die illustrated in the Figure 7 of which bolts 4,6,8,10,11,13,15,17,19, and 21 were clamped with 1500 N.cm force, and bolts 3,5,7,9,18, 20, and 22 were clamped with 750 N.cm force, and other bolts were clamped with 1000 N.cm force was used, and a low refractive index layer was arranged by coating on a cellulose acetate film with attachment of hard coat layer. Side shim plate with 150  $\mu$ m thickness was used for L and R sides. Width direction distribution of interval of slot of the slot die of that time is shown in the Figure 10.

[0153]

(PREPARATION OF OPTICAL FILM 4)

The slot die illustrated in the Figure 7 of which bolts 4,6,8,10,11,13,15,17,19, and 21 were clamped with 1500 N.cm force, and bolts 3,5,7,9,18,20, and 22 were clamped with 750 N.cm force, and other bolts were clamped with 1000 N.cm force was used, and a low refractive index layer was arranged by coating on a cellulose acetate film with attachment of hard coat layer. Side shim plate on the L side showing 150  $\mu\text{m}$  thickness and side shim plate on the R side showing 160  $\mu\text{m}$  thickness was used. Width direction distribution of interval of slot of the slot die of that time is shown in the Figure 11.

[0154]

(PREPARATION OF OPTICAL FILM 5)

A slot die of such slot die from which slot die shown in the Figure 12 of which entire bolts are clamped at 1000 N.cm was removed was used; and a low refractive index layer was arranged by coating on a cellulose acetate film with attachment of a hard coat layer. Thickness of side shim plate was set to 150  $\mu\text{m}$ , and this was used on the R side. Width direction distribution of interval of slot of the slot die of that time is shown in the Figure 13.

[0155]

(PREPARATION OF OPTICAL FILM 6)

The slot die illustrated in the Figure 12 of which bolts 3,9 and 16 were clamped with 1500 N.cm force, and bolts 4,10, and 15 were clamped with 750 N.cm force, and other bolts were clamped with 1000 N.cm force was used to coat an arrange a low refractive index film on a cellulose acetate film with attachment of hard coat layer. Thickness of the side shim plate was set to be 150  $\mu\text{m}$ , and it was used on the L and R sides. Width direction distribution of interval of slot of the slot die of that time is shown in the Figure 14.

[0156]

(EVALUATION)

Film thickness distribution in width direction was measured on thus given optical films by the method explained below.

[0157]

By using U-4000 model spectro-photometer (made by Hitachi Corporation), after back plane of to-be measured side of the specimen was roughened, they were subjected to a light absorption treatment with black spray to prevent from reflection of lights at the back plane, and reflective index at 440 nm was measured on 130 points in a width direction based on the 5° positive reflection, and it was set as (maximum value – minimum value)/mean film thickness  $\times 100$  as  $x(\%)$  and were evaluated in 4 stages based on the standard shown below. 440 nm is located at the position where reflective spectrum at visible light side rises, and it is the portion that shows the most severe sensitivity.

[0158]

OO:  $0\% \leq x \leq 2\%$

O :  $2\% < x \leq 6\%$

$\Delta$  :  $6\% < x \leq 8\%$

X :  $85 < x$

$\Delta$  is the lower limit of applicable region. Results of evaluation are shown in the Table 1.

[0159]

[TABLE 1]

Optical film No.	x(%)	Film thickness distribution in width direction	Remarks
1	9	X	Comparative example
2	7	$\Delta$	This invention
3	4.5	O	This invention
4	1	OO	This invention
5	10	X	Comparative example
6	7	$\Delta$	This invention

[0160]

According to the TABLE 1, the optical films prepared by this invention's manufacturing method can be noted to be of high quality optical films showing small film thickness distribution in width direction compared to that of the optical films prepared by manufacturing method for comparison.

#### [BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES]

[0161]

[FIGURE 1]

It illustrates a diagonal view of slot die of this invention.

[FIGURE 2]

It illustrated a frontal plane view of the slot die illustrated in the Figure 1.

[FIGURE 3]

It illustrates a diagonal view of other slot die of this invention.

[FIGURE 4]

It illustrates a frontal plane view of the slot die illustrated in the Figure 3.

[FIGURE 5]

It illustrated exploded view of other slot die of this invention.

**[FIGURE 6]**

It illustrates a diagonal view of the slot die illustrated in the Figure 5.

**[FIGURE 7]**

It illustrates a frontal plane view of slot die.

**[FIGURE 8]**

It shows width direction distribution of interval of slot of the slot die.

**[FIGURE 9]**

It shows width direction distribution of interval of slot of the slot die.

**[FIGURE 10]**

It shows width direction distribution of interval of slot of the slot die.

**[FIGURE 12]**

It illustrates a frontal plane view of slot die.

**[FIGURE 13]**

It shows width direction distribution of interval of slot of the slot die.

**[FIGURE 14]**

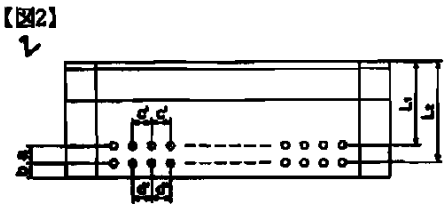
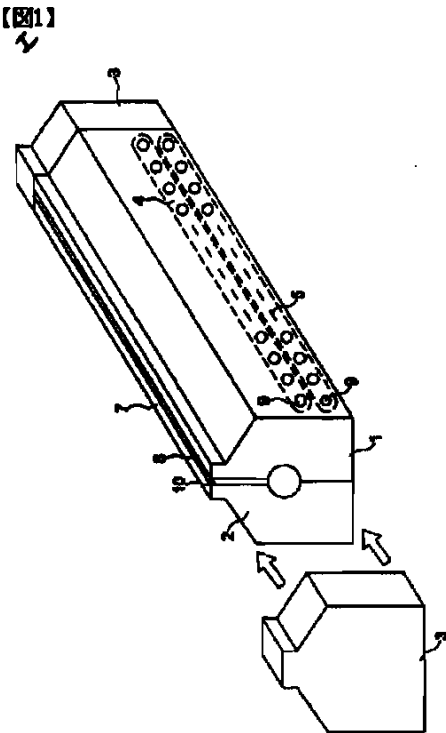
It shows width direction distribution of interval of slot of the slot die.

**[DESCRIPTION OF CODES]**

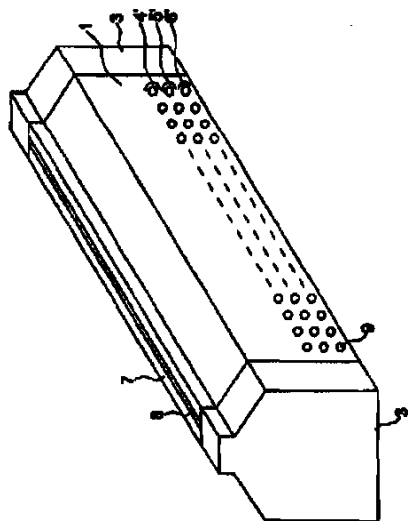
101: front bar, 102: back bar, 103: side block, 104,104': first group of bolts, 105,105': second group of bolts, 106': third group of bolts, 107: lip, 108: slot, 109: bolt, 110: side shim plate

[I: Figure, II: slot part:1300, III: side, IV: slot interval ( $\mu\text{m}$ ), V: slot part position (mm)]

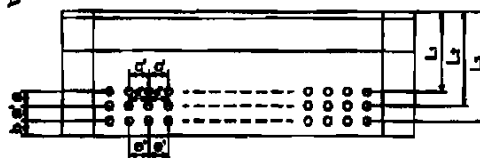
Figures 1 through 14



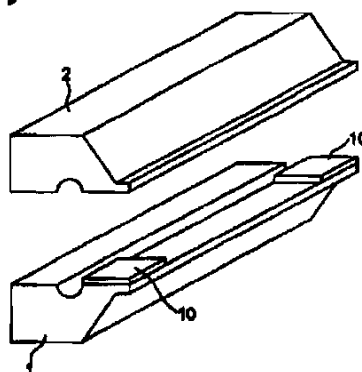
【図3】



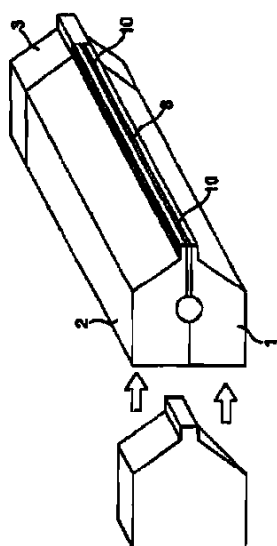
【図4】



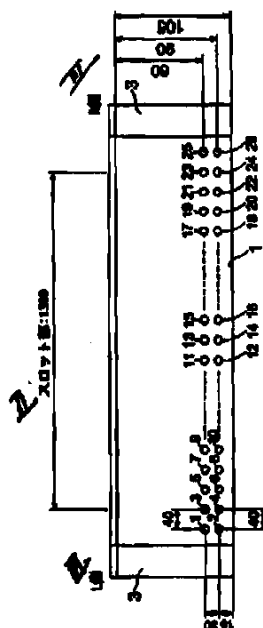
【図5】

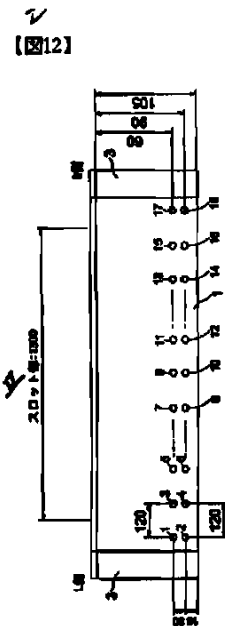
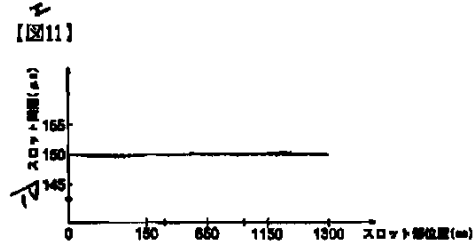
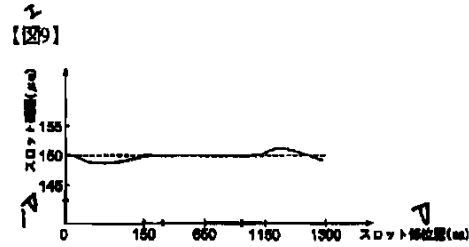
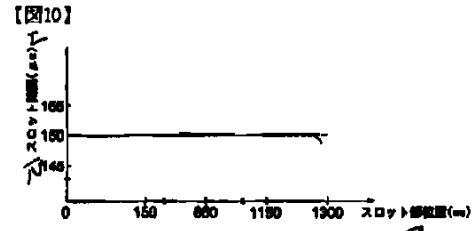
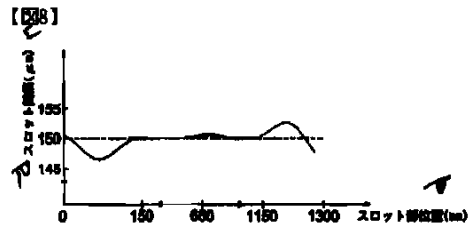


【図6】



【図7】





(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-288377

(P2005-288377A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
B05C 5/02	B05C 5/02	4D075
B05D 1/26	B05D 1/26 Z	4F041
B05D 7/00	B05D 7/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2004-109726 (P2004-109726)	(71) 出願人 303000408 コニカミノルタオプト株式会社 東京都八王子市石川町2970番地
(22) 出願日 平成16年4月2日(2004.4.2)	(72) 発明者 森永 義章 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タオプト株式会社内
	(72) 発明者 中嶋 孝治 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タオプト株式会社内
	Fターム(参考) 4D075 AC02 AC93 CB02 DA04 DB33 DB36 DB48 DC24 4F041 AA12 AB01 BA05 BA12 BA56 CA02 CA22

(54) 【発明の名称】 スロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び光学フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 スロット間隙が調整可能なスロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び巾手方向の塗布膜厚が均一な光学フィルムの製造方法を提供すること。

【解決手段】 連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布するスロットダイであって、該スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であることを特徴とするスロットダイ。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布するスロットダイであって、該スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であることを特徴とするスロットダイ。

## 【請求項2】

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であることを特徴とする請求項1記載のスロットダイ。

## 【請求項3】

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布する前記スロットダイのスロット間隙の調整方法であって、前記スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙を調整することを特徴とするスロットダイのスロット間隙の調整方法。

## 【請求項4】

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙を調整することを特徴とする請求項3記載のスロットダイのスロット間隙の調整方法。

## 【請求項5】

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布する光学フィルムの製造方法であって、前記スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少してスロット間隙が調整されたスロットダイを用いて塗布することを特徴とする光学フィルムの製造方法。

## 【請求項6】

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙を調整したスロットダイを用いて塗布することを特徴とする請求項5記載の光学フィルムの製造方法。

## 【請求項7】

光学フィルムの幅が1400～4000mmであることを特徴とする請求項5または6記載の光学フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び光学フィルムの製造方法に関し、詳しくはスロット間隙が調整可能なスロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び巾手方向の塗布膜厚が均一な光学フィルムの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スパッタリング、プラズマCVD等の光学薄膜形成方法は、一般的にいずれもバッチ処理であるために生産性に乏しいという欠点があり、近年はロールコーターを初めとする各種ウェット方式により生産性の高く安価な光学薄膜が生産されてきた。しかしながら、TD方向（フィルムの幅手方向）の筋の問題、膜厚精度がばらつく等の問題点があり、厳しい膜厚精度が要求される紫外線遮断効果、熱線反射効果、反射防止効果等を有する各種光

学薄膜の製造方法について改善が求められていた。反射防止フィルム等、薄膜の光学フィルムを塗布乾燥によって製造する場合、数nmの厚みムラにより、光学的機能が損なわれる。特に低屈折率層は、多層反射防止膜の表面側に設けられるため、わずかな厚み変動で、反射光の色ムラになる。本発明者の検討の結果、これはウェットの塗工量が10 $\mu$ m以下であり、ダイ内部に流れる流量が少ないため、ダイ出口の突出量にばらつきが生じるためであった。

【0003】

膜厚精度を向上する方法として、特許文献1にはスロットダイコーターの先端形状を精度よく組み立てる方法が開示されている。しかし、この方法では、巾手方向のスロット間隙を精度よく組み立てることができないため、巾手方向の塗布膜厚分布がよくないという問題があった。

【特許文献1】特開2003-275652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、スロット間隙が調整可能なスロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び巾手方向の塗布膜厚が均一な光学フィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

【0006】

(請求項1)

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布するスロットダイであって、該スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であることを特徴とするスロットダイ。

【0007】

(請求項2)

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であることを特徴とする請求項1記載のスロットダイ。

【0008】

(請求項3)

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布する前記スロットダイのスロット間隙の調整方法であって、前記スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙を調整することを特徴とするスロットダイのスロット間隙の調整方法。

【0009】

(請求項4)

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙を調整することを特徴とする請求項3記載のスロットダイのスロット間隙の調整方法。

【0010】

(請求項5)

連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布

液を吐出して塗布する光学フィルムの製造方法であって、前記スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少してスロット間隙が調整されたスロットダイを用いて塗布することを特徴とする光学フィルムの製造方法。

【0011】

(請求項6)

前記スロット部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレートの厚みを増加または減少することによりスロット間隙を調整したスロットダイを用いて塗布することを特徴とする請求項5記載の光学フィルムの製造方法。

【0012】

(請求項7)

光学フィルムの幅が1400～4000mmであることを特徴とする請求項5または6記載の光学フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、スロット間隙が調整可能なスロットダイ、スロットダイのスロット間隙の調整方法及び巾手方向の塗布膜厚が均一な光学フィルムの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明者は鋭意研究の結果、連続走行するウェブの表面にスロットダイの先端リップを近接させて、スロットから塗布液を吐出して塗布するスロットダイであって、該スロットダイがスロット部分で分割可能な少なくとも2つのブロックから構成され、前記2つのブロックがリップからの位置が異なる2つ以上のボルト群で組み上げられており、該ボルト群の各ボルトの締め付け力を増加または減少することによりスロット間隙が調整可能であるスロットダイにより、巾手方向の塗布膜厚が均一なスロットダイが得られることを見出した。

【0015】

以下本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明を図1～6を用いて説明する。

【0017】

図1は本発明のスロットダイの斜視図である。スロットダイは、スロット108部分で分割可能な少なくとも2つのブロック(フロントバー101、バックバー102)から構成され、2つのブロックがリップ107からの位置が異なる2つ以上のボルト群(第1ボルト群104、第2ボルト群105)で組み上げられており、ボルト109の締め付け力を増加または減少することによりスロット108の間隙が調整可能である。2つのブロックは両端にサイドブロック103が密着している。ボルト109の締め付け力の増加または減少の他に、スロット108部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレート110の厚みを増加または減少することによりスロット108の間隙が調整可能である。

【0018】

塗布においては、スロットダイのリップ107先端と支持体までの距離(塗布ギャップ)は50～150μm程度で、かつ上流部の減圧が-200～-400Paであり、塗布液はジャケット温水方式の熱交換器とスタティックミキサーを使用し所定の温度に設定されてから、入口の配管を通してスロットダイに送られ、リップ107先端から支持体上に吐出される。液温管理は塗布液粘度の変化率を下げる観点から設定温度±0.5℃とすることが好ましい。

【0019】

図2は図1に示したスロットダイの正面図である。L<sub>1</sub>はリップ先端から第1ボルト群

までの距離、 $L_2$ はリップ先端から第2ボルト群までの距離を表す。 $a$ は第1ボルト群と第2ボルト群の距離を表し、 $b$ は第2ボルト群とスロットダイ底面との距離を表し、 $c$ 及び $c'$ は第1ボルト群の隣り合うボルト間の距離を表し、 $d$ 及び $d'$ は第2ボルト群の隣り合うボルト間の距離を表す。

【0020】

各距離は、 $100\text{mm} \geq a \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq b \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq c \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq c' \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq d \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq d' \geq 5\text{mm}$ 、 $300\text{mm} \geq L_1 \geq 30\text{mm}$ 、 $305\text{mm} \geq L_2 \geq 35\text{mm}$ であることが好ましい。なお、ボルト群の隣り合うボルト間の距離は必ずしも等間隔でなくてよい。

【0021】

ボルト群が2つの場合においては、スロット間隙を調整したい箇所の直下近辺にあるボルトの締め付け力を第1ボルト群と第2ボルト群で $50\text{N} \cdot \text{cm}$ 以上変える。スロット間隙が目的とする寸法より大きい場合、第2ボルト群のボルト締め付け力より大きな締め付け力で第1ボルト群を締付けることでスロット間隙を調整する。スロット間隙が目的とする寸法より小さい場合、第1ボルト群のボルト締め付け力より大きな締め付け力で第2ボルト群を締付けることでスロット間隙を調整する。

【0022】

図3は本発明の他のスロットダイの斜視図である。スロットダイは、スロット108部分で分割可能な少なくとも2つのブロック（フロントバー101、バックバー102）から構成され、2つのブロックがリップ107からの位置が異なる2つ以上のボルト群（第1ボルト群104'、第2ボルト群105'、第3ボルト群106'）で組み上げられており、ボルト109の締め付け力を増加または減少することによりスロット108の間隙が調整可能である。また、ボルト109の締め付け力の増加または減少の他に、スロット108部の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレート110の厚みを増加または減少することによりスロット108の間隙が調整可能である。2つのブロックは両端にサイドブロック103が密着している。ボルト109の締め付け力の増加または減少の他に、スロット108部分の少なくとも一方の端に設けたサイドシムプレート（図では表示せず）の厚みを増加または減少することによりスロット108の間隙が調整可能である。

【0023】

図4は図3に示したスロットダイの正面図である。 $L_1$ はリップ先端から第1ボルト群までの距離、 $L_2$ はリップ先端から第2ボルト群までの距離、 $L_3$ はリップ先端から第3ボルト群までの距離を表す。 $a$ は第1ボルト群と第2ボルト群の距離を表し、 $a'$ は第2ボルト群と第3ボルト群の距離を表し、 $b$ は第2ボルト群とスロットダイ底面との距離を表し、 $c$ 及び $c'$ は第1ボルト群の隣り合うボルト間の距離を表し、 $d$ 及び $d'$ は第2ボルト群の隣り合うボルト間の距離を表し、 $e$ 及び $e'$ は第3ボルト群の隣り合うボルト間の距離を表す。

【0024】

各距離は、 $100\text{mm} \geq a \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq a' \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq b \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq c \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq c' \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq d \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq d' \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq e \geq 5\text{mm}$ 、 $100\text{mm} \geq e' \geq 5\text{mm}$ 、 $300\text{mm} \geq L_1 \geq 30\text{mm}$ 、 $305\text{mm} \geq L_2 \geq 35\text{mm}$ 、 $310\text{mm} \geq L_3 \geq 40\text{mm}$ であることが好ましい。

【0025】

ボルト群が3つ以上の場合においては、スロット間隙を調整したい箇所の直下近辺にあるボルトの締め付け力を第1ボルト群とリップ先端から数えて最後のボルト群で $50\text{N} \cdot \text{cm}$ 以上変える。スロット間隙が目的とする寸法より大きい場合、リップ先端から数えて最後のボルト群のボルト締め付け力より大きな締め付け力で第1ボルト群を締付けることでスロット間隙を調整する。スロット間隙が目的とする寸法より小さい場合、第1ボルト群のボルト締め付け力より大きな締め付け力でリップ先端から数えて最後のボルト群を締付けることでスロット間隙を調整する。他のボルト群は第1ボルト群とリップ先端から数えて

最後のボルト群との中間のボルト締め付け力で締付ける。

【0026】

本発明において、ボルト群のリップからの位置が異なるとは、図2の $L_1$ 、 $L_2$ 、図4の $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ が5mm以上異なることをいう。ボルト群が4つ以上の場合において同様である。

【0027】

図5は本発明の他のスロットダイの分解図である。スロット部分の両端にサイドシムプレート110が設けられている。

【0028】

図6は図5に示したスロットダイの斜視図である。スロット108部分の両端に設けたサイドシムプレート110の厚みを増加または減少することによりスロットの間隙が調整可能である。2つのブロックは両端にサイドブロック103が密着している。

【0029】

光学フィルムの製造においては、塗布膜厚は5～25 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。塗布直後の膜厚が5 $\mu\text{m}$ 以下では均一な塗工をするのが難しく、逆に25 $\mu\text{m}$ を超えると、乾燥期間が長くなり、さまざまな外乱を受けやすくなり、局所的なムラが発生してしまう。好ましくは7～23 $\mu\text{m}$ である。

【0030】

本発明に係る光学フィルムは、上記の製造方法を経て得られることを特徴としており、本発明においては、該光学フィルムが反射防止フィルムであることが好ましい。

【0031】

本発明における反射防止フィルムの特徴は、支持体上の少なくとも一方の面に、支持体側から高屈折層、低屈折層を順に積層した光学干渉層の積層体である（場合によっては他の層を追加することもあり得る。）。

【0032】

波長 $\lambda$ の光に対して、高屈折層及び低屈折層の光学膜厚を $\lambda/4$ に設定して、反射防止積層体を作製する。光学膜厚とは、層の屈折 $n$ と膜厚 $d$ との積によって定義される量である。屈折率の高低はそこに含まれる金属、または化合物によってほぼ決まり、例えば、Tiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。屈折率と膜厚は、分光反射率の測定により、計算し算出される。

【0033】

ここで、金属化合物を含む溶液を支持体に塗工して膜を得る場合、この反射防止光学特性は上記のように物理的な膜厚のみによって決まる。

【0034】

特に550nm近傍の反射光の色彩は膜厚がわずかに数nmずれることで、赤紫と青紫の間で変化する。この色ムラはディスプレイからの透過光量が多い場合はほとんど目立たないが、光量が少ない場合またはディスプレイを消したとき顕著に色ムラが目立ち品質が劣化する。

【0035】

また、膜厚のずれが大きい場合は、400～700nmでの反射率を下げることができず、所望の反射防止特性を得ることが困難となる。

【0036】

〔支持体〕

本発明において使用する支持体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ノルボルネン樹脂フィルム等を挙げることができる。中でもセルロースエステルフィルムが本発明において好ましく、特に、少なくとも一つの方向に延伸したセルロースエステルフィルムが好ましい。

【0037】

延伸は縦方向（機械進行方向）に1.02～1.50倍、または横方向（幅方向）に1

、0.2～1.52倍に行うのが好ましく、更に好ましくは縦及び横方向に2軸延伸されたものである。

【0038】

延伸方法は、延伸できる方法であれば特に制限ないが、例えば、数本の密間ロールにウェブを通す方法、クリップ等でウェブの両端を把持し幅方向に延伸する方法、同じくクリップに把持しクリップ間隔を進行方向に広げて延伸する方法等があり、何れも好ましく用いることができる。延伸は、支持体の強度を増加させることだけでなく、平面性を良くする効果があり、反射防止フィルムとしての支持体全面積の反射率の均一性を向上させることができる。

【0039】

本発明に好ましく用いられるセルロースエステル原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を挙げることができる。またそれらから得られたセルロースエステルは、それぞれを単独でまたは任意の割合で混合使用することができるが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

【0040】

セルロースエステルは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド（ $\text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することができる。セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものであるからなり、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。

【0041】

例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。

【0042】

セルロースエステルフィルムに用いることができるセルロースエステルには特に限定はないが、総アシル基の置換度が2.40～2.98であることが好ましく、アシル基のうちアセチル基の置換度が1.4以上がより好ましく用いられる。

【0043】

アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することができる。

【0044】

セルロースエステルは、セルローストリアセテートやセルロースジアセテート等のセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基またはブチレート基が結合したセルロースエステルであることが好ましい。なお、ブチレートは、*n*-の他に*i*so-も含む。プロピオネート基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れる。

【0045】

セルロースエステルの数平均分子量 $M_n$ （測定法は下記に記載）は、70,000～250,000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く、かつ適度のドープ粘度となり好ましい。更に80,000～150,000が好ましい。また、質量平均分子量 $M_w$ との比（ $M_w/M_n$ ）は1.0～5.0のセルロースエステルが好ましく使用され、更に好ましくは1.5～4.5である。

【0046】

《セルロースエステルの数平均分子量の測定》

高速液体クロマトグラフィーにより下記条件で測定する。

## 【0047】

溶媒 : アセトン

カラム : MPW×1 (東ソー(株)製)

試料濃度 : 0.2 (質量/体積) %

流量 : 1.0 ml/分

試料注入量 : 300 μL

標準試料 : ポリメチルメタクリレート (質量平均分子量188, 200)

温度 : 23℃

また、セルロースエステルを製造中に使用する、または使用材料に微量ながら混在しているセルロースエステル中の金属はできるだけ少ない方が好ましく、Ca、Mg、Fe、Na等の金属の総含有量は100 ppm以下が好ましい。

## 【0048】

## 〔有機溶媒〕

セルロースエステルを溶解しセルロースエステル溶液またはドープ形成に有用な有機溶媒として、塩素系有機溶媒のメチレンクロライド (塩化メチレン) を挙げることができ、セルロースエステル、特にセルローストリアセテートの溶解に適している。非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができる。

## 【0049】

これらの有機溶媒をセルローストリアセレートに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることにより不溶解物を少なくすることができるので好ましい。

## 【0050】

セルローストリアセレート以外のセルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いることもできるが、メチレンクロライドを使用せずに、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用することができる。特に酢酸メチルが好ましい。本発明において、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主(有機)溶媒または主たる(有機)溶媒という。

## 【0051】

ドープには、上記有機溶媒の他に、1~40質量%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。これらはドープを金属支持体に流延後溶媒が蒸発をし始めアルコールの比率が多くなるとウェブがゲル化し、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

## 【0052】

炭素原子数1~4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることができる。

## 【0053】

これらのうちドープの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性もよく、かつ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有していないので、貧溶媒という。

## 【0054】

〔溶液流延製膜方法によるセルロースエステルフィルムの作製〕

支持体として使用するセルロースエステルフィルムの製膜方法について述べる。セルロースエステルフィルムは溶液流延製膜方法によ製する。

【0055】

(1) 溶解工程：セルロースエステル（フレーク状の）に対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該セルロースエステル、ポリマーや添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、またはセルロースエステル溶液にポリマー溶液や添加剤溶液を混合してドープを形成する工程である。セルロースエステルの溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号、同9-95557号または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、本発明においては、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【0056】

ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量%が好ましい。溶解中または後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、汙材で汙過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【0057】

(2) 流延工程：ドープを送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、または回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすい加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。

【0058】

(3) 溶媒蒸発工程：ウェブ（金属支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を金属支持体上で加熱し金属支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または金属支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、ドープ使用有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。

【0059】

(4) 剥離工程：金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0060】

製膜速度を上げる方法（残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる）としてゲル流延法（ゲルキャストリング）がある。

【0061】

本発明に係る光学フィルムの乾燥方法及び製造方法は、支持体として溶液流延製膜法によって製造されたセルロースエステルフィルムを用いる場合には、溶液流延製膜方法そのものには、特に制限はなく、当業界で一般に用いられている方法、例えば、米国特許第2,492,978号、同第2,739,070号、同第2,739,069号、同第2,492,977号、同第2,336,310号、同第2,367,603号、同第2,607,704号、英国特許第64,071号、同第735,892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、同60-27562号、同61-39890号、同62-4208号等に記載の方法を参考にすることができる。

【0062】

溶液流延製膜法で用いるセルロースエステルのドーブ液の調製に用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、更に、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が30～2質量%である。

【0063】

良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独では膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルの平均酢化度によっては、良溶剤、貧溶剤の対象が変化し、例えば、アセトンを溶剤として用いるときには、セルロースエステルの結合酢酸量55%では良溶剤になり、結合酢酸量60%では貧溶剤となる。

【0064】

本発明に用いられる良溶剤としては、特に限定されないが、例えば、セルローストリアセテートの場合は、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、酢酸メチル、また、セルロースアセテートプロピオネートの場合は、メチレンクロライド、アセトン、酢酸メチル等が挙げられる。

【0065】

また、本発明に用いられる貧溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、i-プロピルアルコール、n-ブタノール、シクロヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。

【0066】

上記のドーブ液を調製する時のセルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができるが、加圧下で、溶剤の常圧での沸点以上でかつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱し、攪拌しながら溶解する方法が、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止することができるためより好ましい。

【0067】

また、セルロースエステルを貧溶剤と混合し、湿潤または膨潤させた後、さらに良溶剤と混合して溶解する方法も好ましく用いられる。

【0068】

加圧容器の種類は、特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることができ、加圧下で加熱、攪拌ができればよい。加圧容器には、そのほかに圧力計、温度計等の計器類を適宜配設する。加圧は、窒素ガス等の不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えば、ジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0069】

溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の常圧での沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高すぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は45～120℃であり、60～110℃がより好ましく、70℃～105℃の範囲が更に好ましい。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。

【0070】

セルロースエステルと溶剤のほかに必要な可塑剤、紫外線吸収剤等の添加剤は、予め溶剤と混合し、溶解または分散してからセルロースエステル溶解前の溶剤に投入しても、セルロースエステル溶解後のドーブへ投入してもよい。

【0071】

溶解後は、冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器等で冷却し、これを製膜に供するが、このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10℃低い温度まで冷却し、その温度のままキャスティングを行う方が、ドーブ粘度を低減できるためより好ましい。

【0072】

アシル基の置換度の測定方法はASTM-817-96の規定に準じて測定することができる。

【0073】

これらセルロースエステルは後述するように一般的に溶液流延製膜法と呼ばれる方法で製造（製膜）される。この方法は、無限に移送する無端の金属ベルト（例えばステンレスベルト）または回転する金属ドラム（例えば鋳鉄で表面をクロムメッキしたドラム）等の流延用金属支持体（以降、単に金属支持体ということもある）上に、加圧ダイからドープ（セルロースエステル溶液のこと）を流延（キャスト）し、金属支持体上のウェブ（ドープ膜）を金属支持体から剥離し、乾燥させて製造するものである。

【0074】

セルロースエステルフィルムには、画像表示装置として屋外に置かれた場合等の劣化防止の観点から下記記載の紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。

【0075】

紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものを好ましく用いることができる。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0076】

本発明において、セルロースエステルフィルムの膜厚としては、10～500 $\mu$ mが好ましく用いられるが、特に好ましいのは10～80 $\mu$ mである。

【0077】

本発明に係る光学薄膜の膜厚としては、1～1000nmが好ましい。

【0078】

本発明においては、上記のような支持体面上に光学薄膜を設ける場合、平均膜厚に対する膜厚偏差を $\pm 8\%$ になるように設けることができ、より好ましくは $\pm 5\%$ 以内とすることができ、特に $\pm 1\%$ 以内の均一に薄膜とすることができる。本発明の製造方法は、特に1400mm以上の広幅の光学フィルムに適用したとき著しい効果を発揮する。適用が好ましい光学フィルム幅の上限は、膜厚精度の面からは特に限定されないが、製造コストの面から4000mm以下が好ましい。

【0079】

本発明の製造方法により多層の薄膜を積層することにより各層のムラもなく、均一な光学フィルムを得ることができる。

【0080】

このように、本発明においてはさまざまな機能を有する薄膜を形成した光学フィルムを提供することができる。

【0081】

本発明は帯電防止層または導電性層として、金属酸化物微粒子や架橋カチオンポリマーのような導電性樹脂微粒子を塗設した膜厚0.1～2 $\mu$ mの層を設けてもよい。

【0082】

本発明の光学薄膜の製造方法で得られる光学フィルムは特に偏光板保護フィルムとして有用であり、これを用いて公知の方法で偏光板を作製することができる。これらの光学フィルムは薄膜の均一性が高いため、各種表示装置に好ましく用いることができ、優れた表示性能を得ることができる。

【0083】

本発明に係る光学フィルムには必要に応じて、ハードコート層、防眩層、反射防止層、帯電防止層、導電層、光拡散層、易接着層、防汚層、易接着層、配向層、液晶層、光学異方層等を単独でまたは適宜組み合わせ設けることができる。

【0084】

液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されることが好ましい

が、特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムにはハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、偏光板をこの部分に用いることが特に好ましい。

【0085】

本発明に係る光学フィルムは、マット剤を後述するセルロースエステルフィルム（支持体）中に含有させることによって、搬送や巻き取りをしやすくすることができる。

【0086】

マット剤はできるだけ微粒子のものが好ましく、微粒子としては、例えば二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、またはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることができるが、特に架橋高分子微粒子が好ましい。本発明においては、これらに限定されない。

【0087】

上記のうちでも二酸化珪素が動摩擦係数の調整するのに特に好ましく、またフィルムのヘイズを小さくできるので好ましい。微粒子の一次粒子または二次粒子の平均粒径は0.01～5.0 $\mu$ mの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005～0.5質量%が好ましい。

【0088】

二酸化珪素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下できるため好ましい。

【0089】

表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサン等があげられる。微粒子の平均粒径が大きい方が滑り性効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は20nm以下が好ましく、好ましくは、5～16nmであり、特に好ましくは、5～12nmである。

【0090】

これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、セルロースエステルフィルム表面に0.01～1.0 $\mu$ mの凹凸を生成させることが好ましい。

【0091】

二酸化珪素の微粒子としては日本アエロジル（株）製のアエロジル（AEROSIL）200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることができ、好ましくはアエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することができる。この場合、平均粒径や材質の異なる微粒子、例えばアエロジル200VとR972Vを質量比で0.1：99.9～99.9：0.1の範囲で使用できる。酸化ジルコニウムとして、例えばアエロジルR976またはR811（日本アエロジル（株）製）等市販品も使用できる。

【0092】

有機物微粒子として、例えば、シリコーン樹脂として、トスパール103、105、108、120、145、3120、240（東芝シリコーン（株）製）等市販品も使用できる。

【0093】

本発明に好ましく用いられる微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子を観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもつ

て、1次平均粒子径とした。

【0094】

微粒子の見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90～200g/リットルであり、特に好ましくは、100～200g/リットルである。見掛比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましく、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

【0095】

1次粒子の平均径が20nm以下、見掛比重が70g/L以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、酸化させた四塩化珪素と水を混合させたものを1000～1200℃にて空气中で燃焼させることで得ることができる。本発明において、上記記載の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出した。

【0096】

見掛比重(g/L) = 二酸化珪素質量(g) ÷ 二酸化珪素の容積(L)

本発明に有用な微粒子の分散液を調製する方法とそれをドープに添加する方法としては、例えば以下に示すような三つの方法を挙げることができる。

【0097】

《調製方法A》

有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

【0098】

《調製方法B》

有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に有機溶媒に少量のセルロースエステルを加え攪拌溶解した液に微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とし、インラインミキサーでドープ液と十分混合する。ここで、下記の微粒子添加液の添加後、紫外線吸収剤を添加してもよい。

【0099】

《調製方法C》

有機溶媒に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0100】

調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0101】

《分散方法》

二酸化珪素微粒子を有機溶媒等と混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。

【0102】

セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01～0.5質量部が好ましく、0.05～0.2質量部が更に好ましく、0.08～0.12質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、セルロースエステルフィルムの動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方がヘイズが低く、凝集物も少ない点が優れている。

【0103】

分散液に使用される有機溶媒は低級アルコール類が好ましく、低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール

等を挙げることができ、好ましく用いることができる。低級アルコール以外の有機溶媒としては特に限定されないが、ドーパ調製時に用いられる有機溶媒が好ましい。

【0104】

分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散には後者がヘイズが低くなるので好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミル等を挙げることができる。また、メディアレス分散機として、超音波型、遠心型、高圧型等があるが、本発明においては高圧型が好ましく、高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と有機溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態等特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000 $\mu$ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.8MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.6MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

【0105】

上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation 社製超高圧ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）またはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）社製UHN-01等がある。

【0106】

本発明において、上記微粒子を含有させる際、セルロースエステルフィルムの厚さ方向に均一に分布していることが好ましいが、主に表面近傍に存在するように分布させることがより好ましく、例えば、一つのダイから共流延法により、2種以上のドーパを同時に流延し、微粒子を含有するドーパを表層側に配置させるようにすることが好ましい。このようにすることによって、ヘイズを少なくし、かつ、動摩擦係数を低めることができる。更に好ましくは3種のドーパを使用して表層側の片側の層または両層に微粒子を含有するドーパ配置にさせることが望ましい。

【0107】

支持体の動摩擦係数を調整するため、裏面側に微粒子を含有するバックコート層を設けることもできる。添加する微粒子の大きさや添加量、材質等によって動摩擦係数を調整することができる。

【0108】

本発明に好ましく用いられる可塑剤としては、非リン酸エステル系可塑剤が好ましく用いられる。

【0109】

非リン酸エステル系可塑剤としては、フタル酸系エステル、クエン酸エステル、グリコール酸エステル、脂肪酸エステル、ピロメリット酸エステル、トリメリット酸エステル等があげられる。

【0110】

具体例としては、例えば、ジベンジルフタレート、ジベンジリソフタレート、ジベンジルテレフタレート、ジフェニルフタレート、ジフェニリソフタレート、ジフェニルテレフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルイソフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート、フェニルシクロヘキシルイソフタレート、フェニルシクロヘキシルテレフタレート、フェニルシクロヘキシルフタレート、ベンジルシクロヘキシルフタレート、ベンジルシクロヘキシルテレフタレート、ベンジルシクロヘキシルイソフタレート、等のフタル酸系エステル等があげられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0111】

アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パラストリン酸、KE-604（荒川化学製）、KE-85（荒川化学製）、アラルグイドEPN1139（旭チバ（株）製）、アラルグイドGY260（旭チバ（株）製）等の樹脂オリゴマー、ハイラック110H（日立化

成(株)製)、ハイラック111(日立化成(株)製)等のケトン樹脂等も好ましく用いられる。

【0112】

特開平11-124445号、同11-92574号、同11-246704号、同11-63560号、特開2001-48840記載の非リン酸エステル系可塑剤も用いることができる。これらは単独または併用して用いることが好ましい。

【0113】

本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤について説明する。

【0114】

紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等が挙げられ、特にこれらに限定されるものではなく、これ以外の紫外線吸収剤も用いられる。

【0115】

具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げられる。

【0116】

UV-1: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-2: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-3: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-4: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-6: 2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)

UV-7: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8: 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

UV-9: 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

UV-10: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-11: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明に係る光学フィルムの紫外線吸収能としては、380nmの波長の光に対して透過率10%以下であることが好ましく、更に好ましくは、透過率6%未満、特に好ましくは透過率0~4%未満である。

【0117】

光学フィルムに用いられる紫外線吸収剤の含有量は、波長380nmの光の透過率の設定に従い、適切な添加量で用いられる。

【0118】

本発明における光学フィルム及び反射防止薄膜は高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層を有することが好ましい。

【0119】

高屈折率層及び中屈折率層に使用するチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、トリエチルチタン、トリメチルチタン、トリイソプロピルチタン、トリブチルチタン、テトラエチルチタン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロポキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テ

トライソプロポキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリイソプロポキシチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジアセトアセトナート、エチルチタントリアセトアセトナート等、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等、ハロゲン化チタンとしては、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いることができる。

【0120】

また、低屈折率層に使用する珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げることができ、有機珪素化合物としては、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジアセトアセトナート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等を挙げることができ、何れも本発明において好ましく用いることができる。

【0121】

本発明の好ましい反射防止フィルムは、金属酸化物層を支持体に直接形成させてもよいが、他の層を少なくとも1層設けた上に形成させてもよい。本発明において、他の層としては、ハードコート層等を挙げることができ、これらの層が紫外線等活性線により硬化する活性線硬化樹脂層であることが好ましい。このような紫外線で硬化された樹脂層の上に金属酸化物層を形成させることによって耐擦り傷性に優れた反射防止フィルムを得ることができる。

【0122】

ハードコート層等の活性線硬化樹脂層は、エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層であることが好ましい。

【0123】

ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応等を経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。

【0124】

活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂等が代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0125】

紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、またはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートと記載した場合、メタクリレートを包含するものとする）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる（例えば、特開昭59-151110号等を参照）。

【0126】

紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができる（例えば、特開昭59-151112号を参照）。

【0127】

紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることができる（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベン

ゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種または2種以上を選択して使用することができる。

【0128】

また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることができる。

【0129】

これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用できる。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることができる。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることができる。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤また光増感剤は該組成物の通常1～10質量%添加することができ、2.5～6質量%が好ましい。

【0130】

本発明に好ましく用いられる活性線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することができる。

【0131】

活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用できる。

【0132】

例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20～10000mJ/cm<sup>2</sup>あればよく、好ましくは、50～2000mJ/cm<sup>2</sup>である。近紫外線領域～可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用できる。

【0133】

活性線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、またはこれらを混合し利用できる。好ましくは、プロピレングリコールモノ(炭素数1～4のアルキル基)アルキルエーテルまたはプロピレングリコールモノ(炭素数1～4のアルキル基)アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好ましくは5～80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

【0134】

紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押し出しコーター、エアードクターコーター等公知の方法を用いることができる。塗布量はウェット膜厚で通常0.1～30 $\mu$ mであり、好ましくは、0.5～15 $\mu$ mである。塗布速度は好ましくは10～60m/分で行われる。

【0135】

紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒～5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒～2分がより好ましい。

【0136】

こうして得た硬化皮膜層に、ブロッキングを防止するため、また対擦り傷性等を高めるために無機または有機の微粒子を加えることが好ましい。

【0137】

例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸

化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることができ、また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、またはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることができ、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることができる。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005~1 $\mu$ mが好ましく0.01~0.1 $\mu$ mであることが特に好ましい。

【0138】

紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、0.1~10質量部となるように配合することが望ましい。

【0139】

本発明においては、上記のような支持体面に対して本発明に係る光学フィルムを設ける場合、平均膜厚の膜厚偏差を $\pm 10\%$ になるように設けることが好ましく、更に好ましくは $\pm 5\%$ 以内であり、特に好ましくは $\pm 1\%$ 以内になるように設けることが好ましい。

【0140】

また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることができる。特に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N,N'-ビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0141】

これらの酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれ、高湿高温の状態に液晶画像表示装置等がおかれた場合、セルロースエステルフィルムの劣化が起こる場合があり、例えば、セルロースエステルフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースエステルフィルムが分解を遅らせたり、防いだりする役割を有するので前記セルロースエステルフィルム中に含有させるのが好ましい。

【実施例】

【0142】

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0143】

実施例

（セルロースアセテートフィルムの作製）

長さ2600m、幅1400mm、膜厚80 $\mu$ mのセルロースアセテートフィルムを下記のように作製した。

【0144】

〈ドープAの調製〉

セルローストリアセテート（アセチル基置換度2.9）	100質量部
トリフェニルホスフェイト	10質量部
ビフェニルジフェニルホスフェイト	2質量部
チヌピン326（チバスペシャルティケミカルズ（株）製）	0.5質量部
アエロジル R972V（日本アエロジル（株）製）	0.2質量部
メチレンクロライド	405質量部
エタノール	45質量部

以上を密閉型の溶解釜に投入し、攪拌しながら70℃で完全に溶解し、冷却後、安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過してドープAを得た。調製したドープAをステンレスベルト上に流延し、ステンレスベルト上で、溶媒を蒸発させ、ステンレスベルト上からウェブを剥離した。剥離したウェブをテンター乾燥機に導入し、両端をクリップで把持して幅方向に1.1倍延伸しながら80℃で乾燥させ、110℃、次いで125℃の各乾燥ゾーンを有するロール乾燥機内に配置された多数のロールを通して搬送させながら乾燥を終了させセルロースアセテートフィルムを作製した。

【0145】

〈ハードコート層の作製〉

上記セルロースアセテートフィルム上に、下記組成からなるハードコート層液を塗布乾燥してハードコート層を作製した。

【0146】

〈ハードコート層液組成〉

下記のことを混合溶解して用いた。

【0147】

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上のもの	20質量部
ジエトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4質量部
シリコーン系界面活性剤	1質量部
酢酸メチル	75質量部
アセトン	75質量部

〔光学フィルムの作製〕

図7、12に示すボルト群を有するスロットダイ（本発明のスロットダイ）、または図7、12に示すスロットダイから第2のボルト群を除去したスロットダイ（比較例のスロットダイ）を、下記に示すボルト締め付け方法により組み付けた。スロットダイ締め付け用ボルトはM8を用い、また、第1、第2ボルト群の各隣り合うボルトは等間隔である。スロット部は1300mmとした。

【0148】

このスロットダイを用いて、上記ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に下記低屈折率層塗布液を塗布、120℃で乾燥した後、紫外線照射により塗布層を硬化させ、平均膜厚0.093 $\mu$ mの低屈折率層を形成し、光学フィルム1～6を得た。

【0149】

〈テトラエトキシシラン加水分解物Aの調製〉

テトラエトキシシラン25gとエタノール222gを混合し、これにクエン酸一水和物の1.5質量%水溶液54gを添加した後に、室温にて3時間攪拌してテトラエトキシシラン加水分解物Aを調製した。

【0150】

〈低屈折率層塗布液〉

上記テトラエトキシシラン加水分解物A	1020質量部
末端反応性ジメチルシリコンオイル（日本ユニカー社製L-9000）	0.42質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2700質量部
イソプロピルアルコール	6300質量部

（光学フィルム1の作製）

全ボルトを1000N・cmの力で締め付けた図7に示すスロットダイから第2のボルト群を除去したスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率層を塗設した。サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ mのものをL、R側に用いた。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図8に示す。スロット間隙は、スロット部分をCCDカメラで撮影し画像処理して求めた。

【0151】

（光学フィルム2の作製）

ボルト4、6、8、10、11、13、15、17、19、21を1500N・cmの力で締め付け、その他のボルトは1000N・cmの力で締め付けた図7に示すスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率層を塗設した。サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ mのものをL、R側に用いた。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図9に示す。

【0152】

（光学フィルム3の作製）

ボルト4、6、8、10、11、13、15、17、19、21を1500N・cmの力で締め付け、ボルト3、5、7、9、18、20、22を750N・cmの力で締め付け、その他のボルトは1000N・cmの力で締め付けた図7に示すスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率層を塗設した。サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ mのものをL、R側に用いた。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図10に示す。

【0153】

（光学フィルム4の作製）

ボルト4、6、8、10、11、13、15、17、19、21を1500N・cmの力で締め付け、ボルト3、5、7、9、18、20、22を750N・cmの力で締め付け、その他のボルトは1000N・cmの力で締め付けた図7に示すスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率層を塗設した。L側サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ m、R側サイドシムプレートは厚み160 $\mu$ mのものを用了。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図11に示す。

【0154】

（光学フィルム5の作製）

全ボルトを1000N・cmの力で締め付けた図12に示すスロットダイから第2のボルト群を除去したスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率層を塗設した。サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ mのものをL、R側に用いた。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図13に示す。

【0155】

（光学フィルム6の作製）

ボルト3、9、16を1500N・cmの力で締め付け、ボルト4、10、15を750N・cmの力で締め付け、その他のボルトは1000N・cmの力で締め付けた図12に示すスロットダイを用い、ハードコート層付きセルロースアセテートフィルム上に低屈折率膜を塗設した。サイドシムプレートは厚み150 $\mu$ mのものをL、R側に用いた。そのときのスロットダイのスロット間隙の巾手方向分布を図14に示す。

【0156】

（評価）

得られた光学フィルムについて、下記方法により巾手方向の膜厚分布を測定した。

【0157】

分光光度計U-4000型（日立製作所製）を用いて、試料の測定側の裏面を粗面化した後、黒色のスプレーで光吸収処理を行って裏面での光の反射を防止して、巾手方向の130点について5度正反射の条件にて440nmの反射率の測定を行い、（最大値－最小値）／平均膜厚×100をx（％）とし、xの値により、以下の基準で4段階評価した。440nmは可視光下側の反射スペクトルの立ち上がり位置にあたり、感度が最も厳しい部分である。

【0158】

◎：0％≤x≤2％

○：2％<x≤6％

△：6％<x≤8％

×：8％<x

△が実用可能域下限である。評価の結果を表1に示す。

【0159】

【表1】

光学フィルムNo.	x(%)	幅手方向膜厚分布	備考
1	9	×	比較例
2	7	△	本発明
3	4.5	○	本発明
4	1	◎	本発明
5	10	×	比較例
6	7	△	本発明

【0160】

表1から本発明の製造方法で作製した光学フィルムは比較の製造方法で作製した光学フィルムに比べ、巾手方向の膜厚分布が小さい高品質な光学フィルムであることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0161】

【図1】本発明のスロットダイの斜視図である。

【図2】図1に示したスロットダイの正面図である。

【図3】本発明の他のスロットダイの斜視図である。

【図4】図3に示したスロットダイの正面図である。

【図5】本発明の他のスロットダイの分解図である。

【図6】図5に示したスロットダイの斜視図である。

【図7】スロットダイの正面図である。

【図8】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【図9】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【図10】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【図11】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【図12】スロットダイの正面図である。

【図13】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【図14】スロットダイのスロット間隙の巾手方向分布である。

【符号の説明】

【0162】

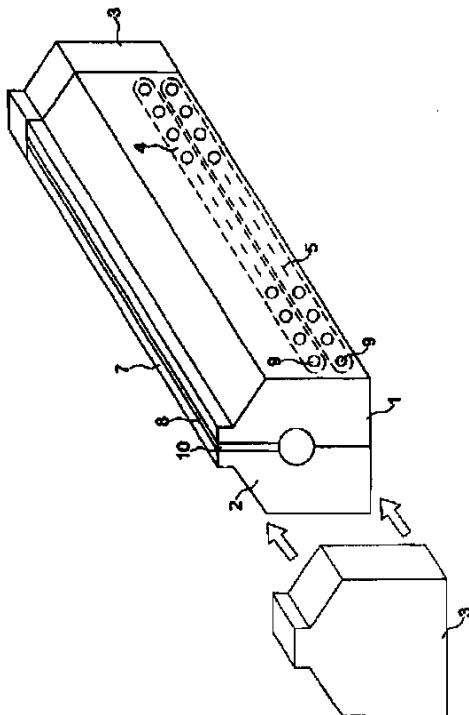
101 フロントバー

102 バックバー

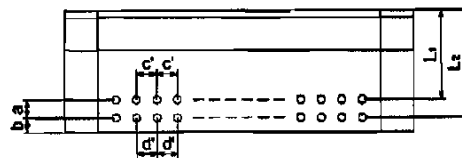
103 サイドブロック

- 104、104' 第1ボルト群
- 105、105' 第2ボルト群
- 106' 第3ボルト群
- 107 リップ
- 108 スロット
- 109 ボルト
- 110 サイドシムプレート

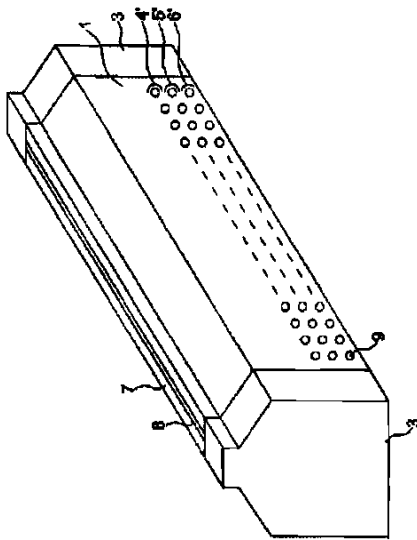
【図1】



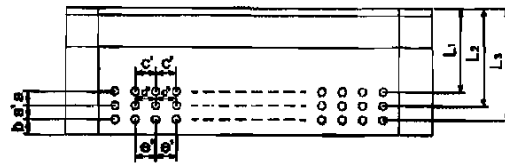
【図2】



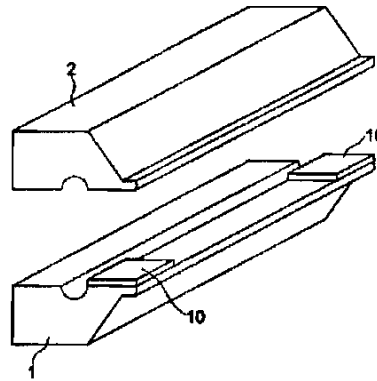
【図3】



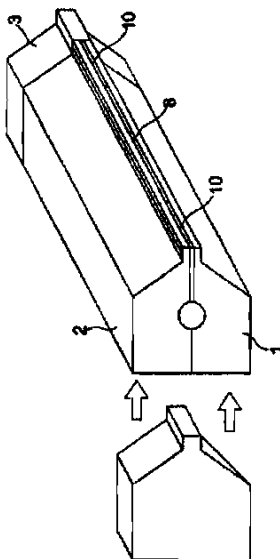
【図4】



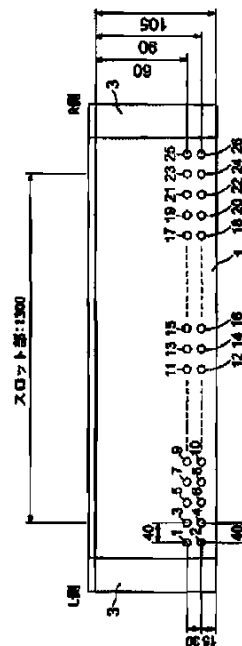
【図5】



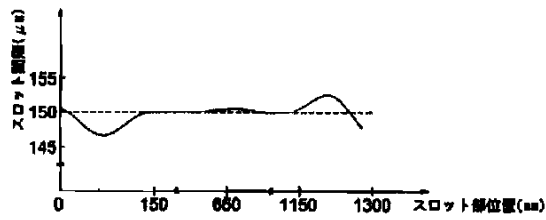
【図6】



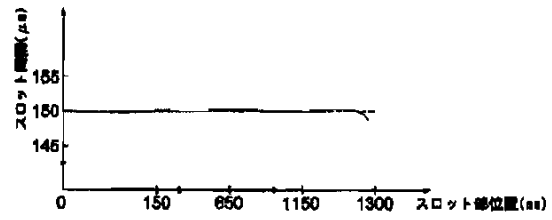
【図7】



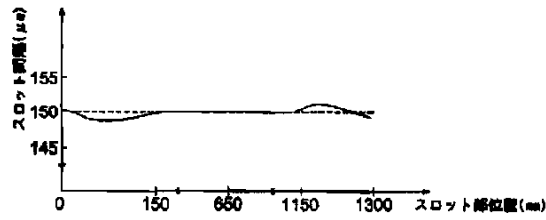
【図8】



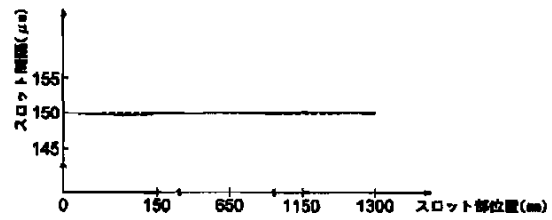
【図10】



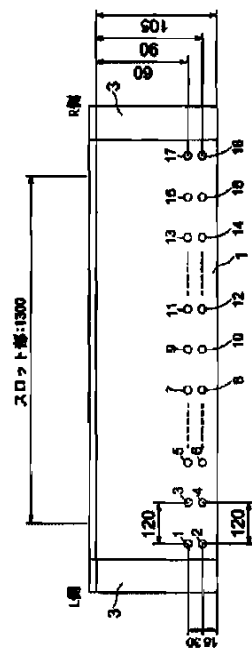
【図9】



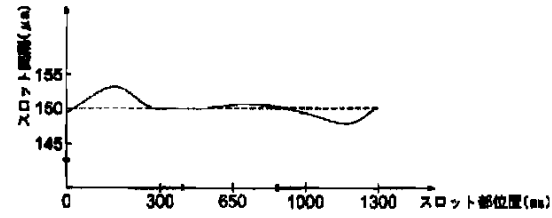
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

